

ÜBER
DIARYL-THIENO-(3,2-b)-THIOPHENE
UND AROYL-ARYL-THIOPHENE

von
FERDINAND HORN
aus Baunach / Ufr.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über Diaryl-thieno-(3,2-b)-thiophene
und Aroyl-aryl-thiophene



der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Ferdinand Horn
aus Baunach



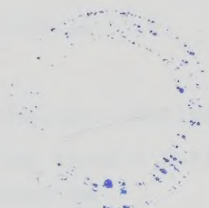
Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Mai 1965

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Fießelmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. J. Bestmann



Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. H. Fießelmann,
danke ich herzlich für die Anregung zu dieser
Arbeit und für die zahlreichen, wertvollen Rat-
schläge und Hinweise bei ihrer Durchführung.



I n h a l t s v e r z e i c h n i s

=====

	Seite
Zusammenfassung	1
<u>A. Theoretischer Teil</u>	3
I. Einleitung	3
II. Darstellung von 1,2-Diaroyl-1,2-dihalogen- äthylenen	8
1) 1,4-Diaryl-butin-2-diole-(1,4)	8
2) Diaroylacetylene	8
3) 1,2-Diaroyl-1,2-dihalogen-äthylene	9
UV-Spektren von cis- und trans-1,2-Bis-(p-Chlor- benzoyl)-1,2-dichlor-äthylen	12
IR-Spektren von cis- und trans-1,2-Diaroyl-1,2- dihalogen-äthylenen	13
Tabelle I: Übersicht über die dargestellten Diaroyl-dihalogen-äthylene	17
III. Umsetzungen der 1,2-Diaroyl-1,2-dihalogen-äthylene	18
a) in Pyridin:	22
1) Reaktionsprodukte des 1,2-Dibenzoyl-1,2- dibrom-äthylens mit Thioglykolsäureester	22
2) Reaktionsprodukt des 1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom- äthylens (III) mit Thioglykolsäuremethylester	22
Tabelle II: Überblick über die dargestellten ungesättigten Sulfide	23
b) in methanolischer 2n-Natriummethylatlösung:	24
1) Reaktionsprodukte des 1,2-Dibenzoyl-1,2- dibrom-äthylens mit Thioglykolsäureester	24
2) Reaktionsprodukt des 1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom- äthylens (III) mit Thioglykolsäuremethylester	24

	Seite
3) Reaktionsprodukt des 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dibrom-äthylens (V) mit Thioglykolsäureester	25
4) Reaktionsprodukte des 1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylens mit Thioglykolsäureester	25
5) Reaktionsprodukt des 1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylens (V) mit Thioglykolsäureester	25
6) Reaktionsprodukte des 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylens (VI, VII) mit Thioglykolsäuremethylester	26
c) in methanolischer 2n-Natronlauge:	26
d) Ringschluß der Ester der ungesättigten Sulfide von 1,2-Dibenzoyläthylen und 1,2-Dianisoyläthylen:	27
Tabelle III: Übersicht über die dargestellten Thiophencarbonsäureester	29
IV. Verseifung der dargestellten Carbonsäureester	31
1) Verseifung der substituierten Thiophencarbonsäure-2-methylester	31
2) Verseifung der 3,6-Diaryl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester	31
Tabelle IV: Überblick über die dargestellten Thiophencarbonsäuren	33
V. Gewinnung der Diaryl-thieno-(3,2-b)-thiophene und Aroyl-aryl-thiophene	35
1) Durch Decarboxylierung der halogenfreien Thiophencarbonsäuren	35
2) Durch Decarboxylierung der chlorhaltigen Thiophencarbonsäuren	35
3) Durch Umsetzung von 1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylen (V) in methanolischem Alkali	36
Tabelle V: Übersicht über die dargestellten Thiophene	37

	Seite
VI. α, β -Dibrom- γ -hydroxy-crotonsäurelacton (XLV)	39
1) Darstellung von 1,2-Dibrom-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthylacetal (XLI)	39
2) Reaktion und Eigenschaften des α, β -Dibrom- γ -hydroxy-crotonsäurelactons (XLV)	39
3) Ultrarot-Spektrum von XLV	41
4) 1,2-Dichlor-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthylacetal (XLIII) und Reaktionsprodukt (XLIV) aus XLIII mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung	43
<u>B. Experimenteller Teil</u>	45
1,4-Bis-(p-Chlorphenyl)-butin-2-diol-(1,4) (I)	45
Bis-(p-Chlorbenzoyl)-acetylen (II)	45
1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen	46
1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom-äthylen (III)	47
1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dibrom-äthylen (IV)	47
1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylen	48
1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylen (V)	48
1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen (VI, VII)	49
1,2-Dibenzoyläthan aus 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthan und Thioglykolsäureester	50
1,2-Dibenzoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (VIII)	51
1,2-Dianisoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (IX)	52
5-Benzoyl-3-phenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XIII) und 3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (XIX)	53
5-Anisoyl-3-anisyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XIV)	54

	Seite
5-p-Chlorbenzoyl-3-p-chlorphenyl-thiophencarbon- säure-2-methylester (XV)	55
5-Benzoyl-4-chlor-3-phenyl-thiophencarbonsäure- 2-methylester (XVI) und 3,6-Diphenyl-thieno- (3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (XIX)	55
5-Anisoyl-4-chlor-3-anisyl-thiophencarbonsäure- 2-methylester (XVII)	57
5-p-Chlorbenzoyl-4-chlor-3-p-chlorphenyl-thiophen- carbonsäure-2-methylester (XVIII) und 3,6-Bis- (p-Chlorphenyl)-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbon- säure-(2,5)-dimethylester (XXI)	57
5-Benzoyl-3-phenyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXII)	59
5-Anisoyl-3-anisyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXIII)	60
5-p-Chlorbenzoyl-3-p-chlorphenyl-thiophencarbon- säure-(2) (XXIV)	61
5-Benzoyl-4-chlor-3-phenyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXV)	61
5-Anisoyl-4-chlor-3-anisyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXVI)	62
5-p-Chlorbenzoyl-4-chlor-3-p-chlorphenyl-thiophen- 2-carbonsäureamid (XXVII)	63
4-Chlor-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXVIII)	63
3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbon- säure-(2,5) (XXIX)	64
3,6-Bis-(p-Chlorphenyl)-thieno-(3,2-b)-thiophen- dicarbonsäure-(2,5) (XXXI)	65
2-Benzoyl-4-phenyl-thiophen (XXXII)	65
2-Anisoyl-4-anisyl-thiophen (XXXIII)	66
3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophen (XXXVIII)	67
2-p-Chlorbenzoyl-4-p-chlorphenyl-thiophen (XXXIV)	67
2-Benzoyl-3-chlor-4-phenyl-thiophen (XXXV)	68

	Seite
2-Anisoyl-3-chlor-4-anisyl-thiophen (XXXVI)	68
3-Chlor-4-p-chlorphenyl-thiophen (XXXVII)	69
3,6-Bis-(p-Chlorphenyl)-thieno-(3,2-b)-thiophen (XL)	70
3,6-Dianisyl-thieno-(3,2-b)-thiophen (XXXIX)	70
1,2-Dibrom-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthyl- acetal (XLI)	71
Bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon von XLI (XLII)	72
α,β -Dibrom- γ -hydroxy-crotonsäurelacton (XLV)	72
1,2-Dichlor-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthyl- acetal (XLIII)	73
Umsetzung von XLIII mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (XLIV)	73
Literaturverzeichnis	75
Lebenslauf	76

Z u s a m m e n f a s s u n g

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von Diaryl-thieno-(3,2-b)-thiophenen und Aroyl-aryl-thiophenen über 1,2-Diaroyl-1,2-dihalogen-äthylene. Letztere wurden durch Anlagerung von Brom oder Chlor an Diaroylacetylene gewonnen und mit Thioglykolsäureester umgesetzt. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich die Dibromverbindungen von den entsprechenden Dichlorverbindungen prinzipiell unterschieden. So lieferten die ersteren mit Natriummethylat als Kondensationsmittel in der Hauptsache in 4-Stellung halogenfreie Aroyl-aryl-thiophencarbonsäureester. Es mußte also während der Reaktionsfolge Brom gegen Wasserstoff ausgetauscht worden sein. Als Reduktionsmittel diente hierbei der Thioglykolsäureester. Daß dies tatsächlich der Fall war, konnte bei der entsprechenden Umsetzung in Pyridin nachgewiesen werden. Hierbei trat noch kein Ringschluß ein, vielmehr entstand das bromfreie 1,2-Diaroyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen. Somit mußte schon auf dieser Stufe die Reduktion erfolgt sein. Mit Natriummethylat konnten dann durch Ringschluß auch hier die entsprechenden Thiophenverbindungen erhalten werden. Die Reduktionswirkung des Thioglykolsäureesters gegenüber Bromverbindungen konnte ferner durch die glatte Überführung von 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthan in 1,2-Dibenzoyl-äthan bestätigt werden.

Bei der Umsetzung von 1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylen mit Thioglykolsäureester und Natriummethylat entstanden etwa im Verhältnis 1:1 sowohl der chlorhaltige Thiophencarbonsäureester als auch durch zweimalige Umsetzung der Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäureester. Hier war keine Reduktion eingetreten. Allerdings bildete sich bei der entsprechenden Dianisoylverbindung mit Natriummethylat nur die einfache, chlorhaltige Thiophenverbindung, während beim 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen wiederum einfache und doppelte Umsetzung mit Thioglykolsäureester stattfand. Die doppelte

Umsetzung von 1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylen mit Thioglykolsäureester konnte jedoch mittels methanolischer Natronlauge anstelle von Natriummethylat als Kondensationsmittel erreicht werden. Dabei entstand aber nicht der Ester des Thieno-thiophens sondern durch Verseifung und Decarboxylierung gleich der Grundkörper, das 3,6-Dianisyl-thieno-(3,2-b)-thiophen. Somit kommt außer dem Einfluß des Halogens an der Äthylenbindung auch der Einfluß des Substituenten am Benzolring zur Geltung.

Die cis- oder trans-Stellung der Halogene an der Äthylenbindung zeigte keinen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion zum einfachen oder doppelt ringgeschlossenen Thiophen. Sowohl von der reinen cis-Form des 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylens, als auch von der reinen trans-Form wurden in etwa gleicher Ausbeute die doppelt ringgeschlossenen Thiophene erhalten.

Durch Verseifung der Ester und Decarboxylierung der Säuren wurden die entsprechenden Diaryl-thieno-thiophene und Aroyl-aryl-thiophene erhalten. Eine Ausnahme machte nur der 5-p-Chlorbenzoyl-4-chlor-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester, dessen Verseifung stets auch eine Abspaltung der p-Chlorbenzoyl-Gruppe mit sich brachte.

A. Theoretischer Teil

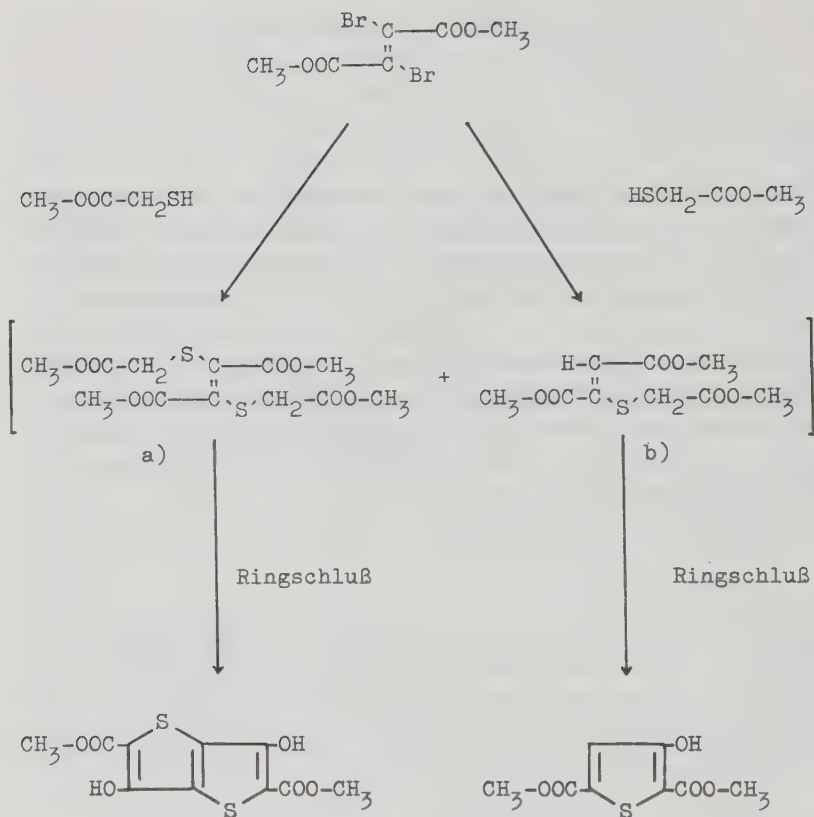
=====

I. Einleitung

In einer Reihe von Arbeiten untersuchten H. Fießelmann und Mitarbeiter die Einwirkung von Thioglykolsäureester auf α, β -ungesättigte Carbonylverbindungen, die zusätzlich an der C=C-Doppelbindung noch Halogen tragen. Dabei zeigte sich, wenn nur an einem der beiden C-Atome der Äthylenbindung ein Halogen steht, daß Michaeladdition von Thioglykolsäureester an der olefinischen Bindung stattfindet. Durch Austritt von Halogenwasserstoff bilden sich ungesättigte Sulfide, die durch Ringschluß in Thiophenverbindungen übergeführt werden ¹⁾.



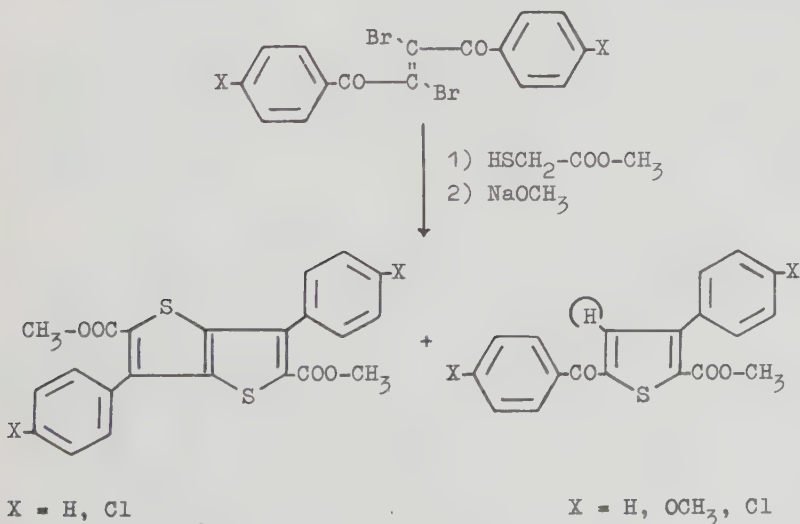
Ist jedoch an beiden Kohlenstoffen der Äthylenbindung ein Halogen gebunden, wie im Falle des α, α' -Dibromfumarsäureesters, so fanden H. Fießelmann und S. Kroll ²⁾, daß obiger Reaktionsablauf - Michaeladdition, Halogenwasserstoffabspaltung und Ringschluß - an ein und demselben Molekül zweimal stattfinden kann und somit Thieno-thiophene gebildet werden. Gleichzeitig entstehen aber bei einmaligem Ablauf der Reaktion einfache Thiophenverbindungen, die kein Halogen mehr enthalten; es ist durch Wasserstoff ersetzt worden.

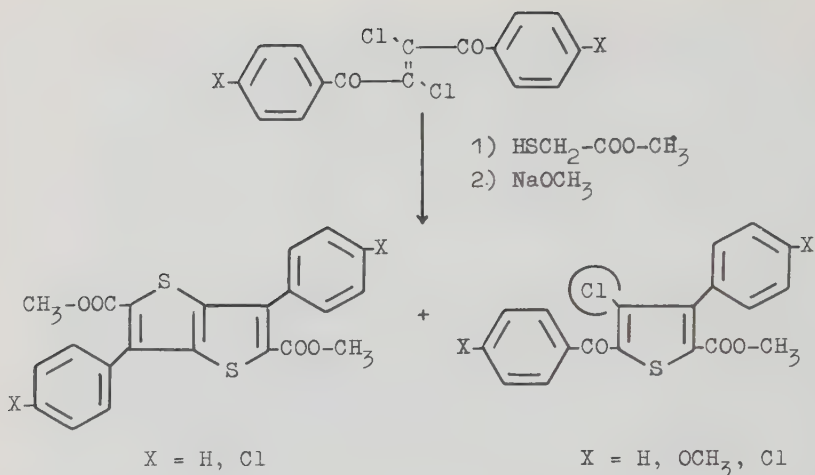


Die Zwischenverbindungen a und b konnten in der aliphatischen Reihe in reinem Zustande nicht gefaßt werden. Bei der Umsetzung von 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen oder von 1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom-äthylen mit Thioglykolsäuremethylester konnten wir jedoch die Zwischenverbindungen vom Typ b, in denen ein Brom durch Wasserstoff ersetzt ist, in kristalliner Form gewinnen. Die Ausgangsmaterialien 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen und 1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom-äthylen lagen in analysenreiner Form vor. Auch der verwendete Thioglykolsäureester und das angewandte Pyridin wurden zuvor

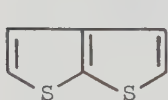
durch Destillation gut gereinigt. Es blieb nur noch der Schluß, daß der Wasserstoff vom Thioglykolsäureester stammt. Gestützt wird diese Ansicht durch weitere Umsetzungen, bei denen von den Dichlorverbindungen anstelle der Dibromverbindungen ausgegangen wurde. Eine erweiterte theoretische Deutung des Reaktionsablaufes geben wir im Abschnitt III.

Während wir also bei der einfachen Umsetzung von 1,2-Diaroyl-1,2-dibrom-äthylen mit Thioglykolsäuremethylester und methanolischer Natriummethylatlösung zum 5-Aroyl-3-aryl-thiophencarbonsäure-2-methylester gelangten, erhielten wir aus 1,2-Diaroyl-1,2-dichlor-äthylen unter den gleichen Bedingungen 5-Aroyl-4-chlor-3-aryl-thiophencarbonsäure-2-methylester, daneben in entschieden besserer Ausbeute als bei der entsprechenden Bromverbindung durch doppelte Umsetzung mit Thioglykolsäureester noch 3,6-Diaryl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester. Die bessere Ausbeute für die doppelt ringgeschlossene Thieno-thiophenverbindung geht dabei auf Kosten der Ausbeute für den einfachen Thiophenkörper.



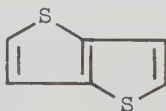


Wir erhalten Thiophene, die in 4-Stellung Wasserstoff oder Chlor tragen und Thieno-thiophene der Struktur II, wie aus den drei isomeren Formen des Thieno-thiophens zu ersehen ist.



I

Thieno-(2,3-b)-
thiophen



II

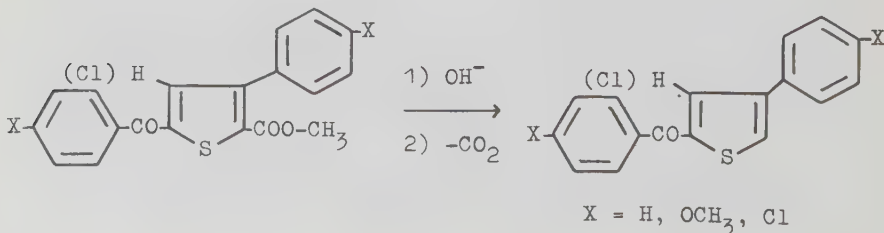
Thieno-(3,2-b)-
thiophen

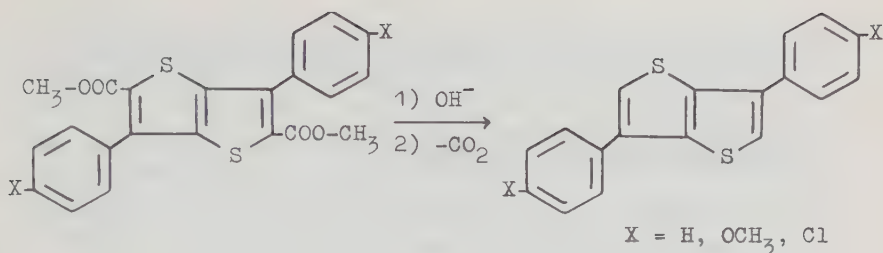


III

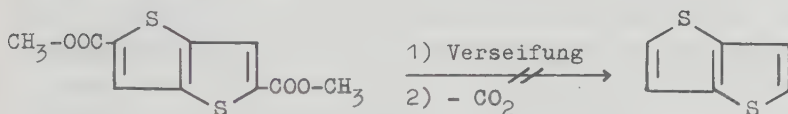
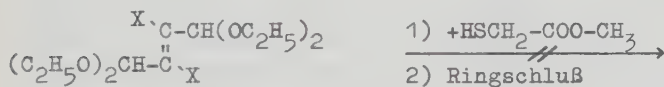
Thieno-(3,4-b)-
thiophen

Die Verseifung der Ester und Decarboxylierung der Säuren ergibt die Grundkörper.

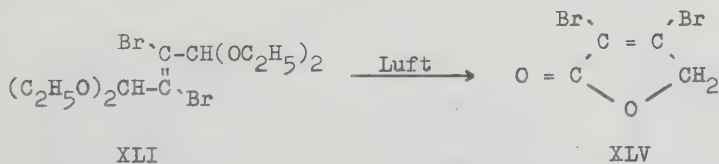




Vom dihalogenierten Acetylendialdehyd-bis-diäthylacetal sollte es möglich sein, zum Thieno-thiophen der Struktur II selbst zu kommen. Dies ist aber wegen der Unbeständigkeit des Acetals und der sehr leichten Polymerisierbarkeit der aliphatischen 1,4-Diketone nicht gelungen.



Ein in sehr guter Ausbeute aufgefundenenes Umwandlungsprodukt des 1,2-Dibromäthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthylacetals ist das sich an der Luft bildende α, β -Dibrom- γ -hydroxy-croton-säurelacton.

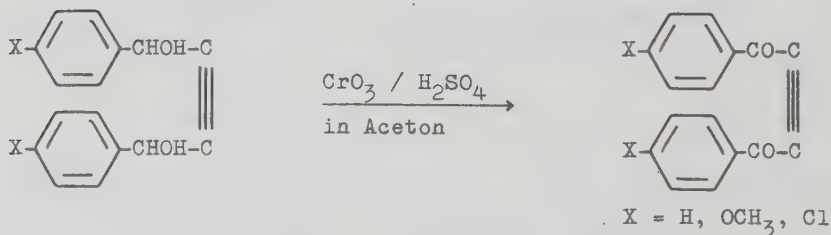


II. Darstellung von 1,2-Diaroyl-1,2-dihaloge-äthylenen

1) 1,4-Diaryl-butin-2-diole-(1,4)

Nach der Reaktion von I. Jotsitch ^{3,4)} und M. G. Dupont ⁵⁾ wurden durch Einwirkung von gereinigtem Acetylen ⁶⁾ auf Äthylmagnesiumbromid und Umsetzung des gebildeten Öls mit den entsprechenden aromatischen Aldehyden γ -bis-sekundäre Glykole dargestellt. So waren bereits Benzaldehyd und Anisaldehyd zu 1,4-Diphenyl-butin-2-diol-(1,4) und 1,4-Dianisyl-butin-2-diol-(1,4) umgesetzt worden. Wir versuchten nun auch die Umsetzung des p-Chlorbenzaldehyds mit Acetylen-dimagnesiumbromid, die zum 1,4-Bis-(p-Chlorphenyl)-butin-2-diol-(1,4) (I) führte. Es entstehen auch hier zwei isomere Diole, die aber nicht getrennt wurden, da die Verbindung zur weiteren Verwendung oxidiert werden mußte. Eine Reagenzglasprobe der Verbindung I mehrmals aus Aceton umkristallisiert ergab einen Schmelzpunkt von 212 °C und der aus der Mutterlauge erhaltene Rückstand aus Methanol/Wasser (3:1) umkristallisiert einen Fp. von 156 - 158 °C. Das weiterverarbeitete Isomerengemisch hatte einen Schmelzpunkt von 184 - 186 °C.

2) Diaroylacetylene

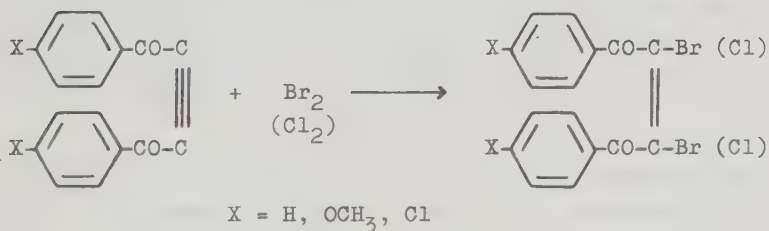


Die Oxidation zum Dibenzoylacetylen und Dianisoylacetylen führte M. G. Dupont ⁷⁾ mit Chromsäure in Eisessig aus. Wir

oxidierten die γ -bis-sekundären Glykole nach der verbesserten Methode von Kenneth Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon ⁸⁾ mit Chromschwefelsäure in Aceton, mußten jedoch auch dieses Verfahren abändern, da wir nicht mit zwei Gramm Substanz, wie die genannten Autoren, sondern mit wesentlich größeren Mengen arbeiteten.

3) 1,2-Diaroyl-1,2-dihalogen-äthylene

Durch Vereinigung der beiden Lösungen von Dibenzoylacetylen und Brom oder von Dibenzoylacetylen und Chlor in Chloroform wurden bereits 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen und 1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylen von James B. Conant und R. E. Lutz ⁹⁾ in geringer Menge dargestellt. Um diese Verbindungen in größeren Mengen zu erhalten forcierten wir die Reaktionsgeschwindigkeit durch Belichten mit einer 500 W Mischlichtlampe und führten die zum Teil enorme Reaktionswärme durch starkes Kühlen ab.

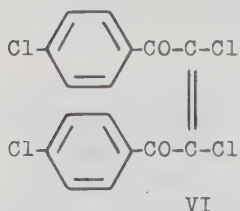


Sowohl die Addition von Chlor als auch von Brom macht auf der olefinischen Stufe halt. Die Zugabe von überschüssigem Halogen schadet bei der Reaktion selbst nicht, macht sich aber beim Umkristallisieren der Diaroyl-dihalogen-äthylene zum Beispiel aus Aceton sehr unangenehm bemerkbar.

Die nach der Halogenierung entstehenden cis-trans-Isomeren wurden nicht getrennt sondern als Gemische weiterverarbeitet. Untersuchungen am 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen

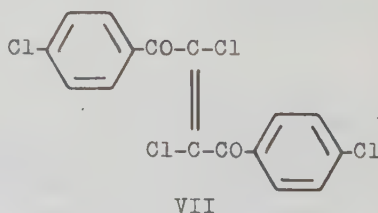
(VI, VII) zeigten, daß die Reaktionsprodukte bei der weiteren Umsetzung die gleichen blieben, ob nun ein Gemisch oder reine cis- oder trans-Form eingesetzt wurde. Eine Verschiebung zugunsten des einfachen oder doppelten Ringschlusses bei der Umsetzung mit Thioglykolsäureester konnte nicht beobachtet werden.

Wie James B. Conant und R. E. Lutz beim 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen und 1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylen feststellten, lösen sich die cis-Formen viel besser als die trans-Formen. Wir fanden dies bei der Behandlung von 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen mit kaltem Methanol oder Diäthyläther bestätigt. So reichert sich beim Umkristallisieren die leichter lösliche cis-Form in der Mutterlauge an, während die trans-Form als die schwerer lösliche Komponente in immer reinerer Form auskristallisiert. Beide Isomere wurden in reinem Zustand isoliert und bei den späteren Umsetzungen mit Thioglykolsäureester eingesetzt. Ebenso wurde von den anderen 1,2-Diaroyl-1,2-dihalogen-äthylenen das schwerer lösliche Isomere durch mehrmaliges Umkristallisieren in reiner Form gewonnen und zur Analyse und Aufnahme des IR-Spektrums verwendet. Außer den Löslichkeiten weisen auch die Schmelzpunkte darauf hin, daß es sich mit größter Wahrscheinlichkeit um die trans-Formen handelt.



Fp. = 109 °C
 $\epsilon \cdot 10^{-3} = 1,4$ und $\lambda_{\max} = 263 \text{ m}\mu$

In Methanol und Äther
 gut löslich



Fp. = 187 °C
 $\epsilon \cdot 10^{-3} = 31,7$ und $\lambda_{\max} = 269 \text{ m}\mu$

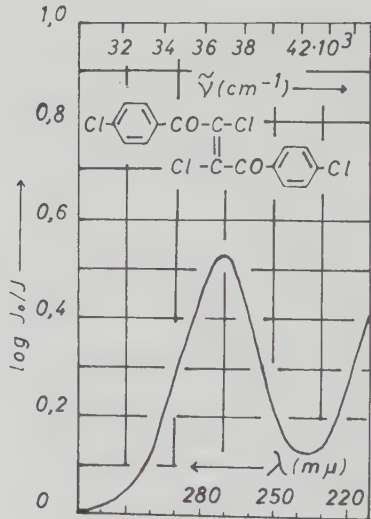
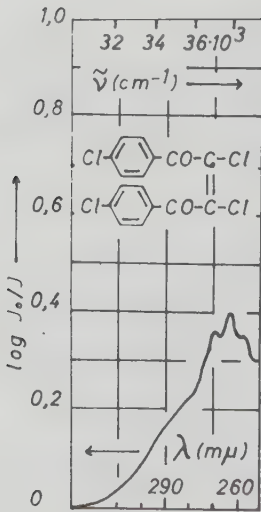
In Methanol und Äther
 schwer löslich

Das UV-Spektrum sollte aber durch die Größe des Extinktionskoeffizienten Aufschluß über die Konfiguration geben können. Eine sterische Behinderung gibt eine Verlagerung nach kürzeren Wellenlängen oder einen Abfall des Extinktionskoeffizienten ϵ . Nach Untersuchungen von L. P. Kuhn, R. E. Lutz und C. R. Bauer ¹¹⁾ kommt der höhere Extinktionskoeffizient als Maß für die relative Stabilität eines Isomerenpaares im Falle der Diaroyl-äthylene wenn sie un- oder disubstituiert sind der trans-Form, wenn sie monosubstituiert sind der cis-Form zu. Für 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen bedeutet dies, daß VI cis- und VII, wegen des höheren Extinktionskoeffizienten, trans-Konfiguration besitzt.

Vom α, α' -Dibrom-maleinsäuredichlorid versuchten James B. Conant und R. E. Lutz ^{9,10)} mittels Friedel-Crafts-Reaktion zum cis-1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen zu gelangen. Sie erhielten statt dessen eine 1,1-Diphenyl-2-brom-inden-3-carbonsäure, entstanden aus dem Pseudodichlorid der Maleinsäure. So überraschte es auch nicht, daß wir bei der Umsetzung von α, α' -Dichlor-maleinsäuredichlorid nach Friedel-Crafts mit Chlорbenzol kein cis-1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen (VI) erhielten, sondern ganz analog 1,1-Bis-(p-Chlorphenyl)-2,5-dichlor-inden-3-carbonsäure.

Es folgt nun eine Zusammenstellung der UV- und IR-Spektren, die von den 1,2-Diaroyl-1,2-dihalogen-äthylenen aufgenommen wurden. Dabei möchten wir vor allem auf das IR-Spektrum c) hinweisen, das zum Unterschied von unseren anderen IR-Spektren bei 1660 und 1684 cm^{-1} zwei sehr charakteristische Carbonyl-Banden zeigt. Es ist denkbar, eventuell auch mit Hilfe dieser IR-Banden die cis- oder trans-Konfiguration zu bestimmen. Um die interessanten Vergleiche über den Einfluß der Halogene zu ermöglichen, wurden die Spektren zusätzlich im Bereich von 15 bis 23 μ aufgezeichnet.

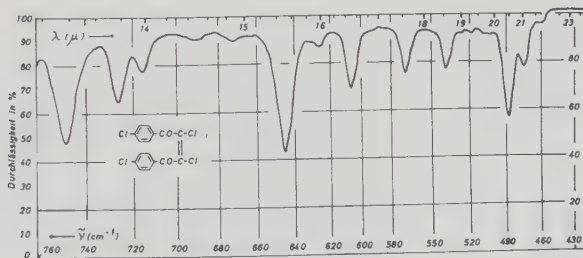
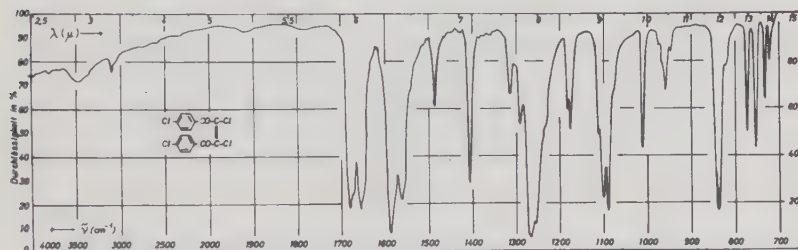
- a) UV-Spektrum des cis-1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-
äthylens
- b) UV-Spektrum des trans-1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-di-
chlor-äthylens



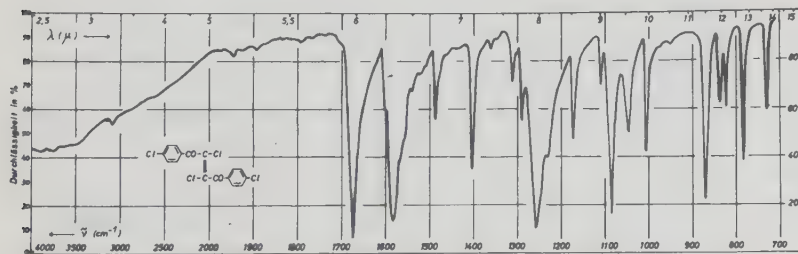
- a) $c = 2,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$
 $\lambda_{\text{max}} = 263 \text{ m}\mu$
 $\epsilon = 1,4 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 gemessen in Methanol.
 Ein zusätzliches Maximum
 findet sich bei $227 \text{ m}\mu$.

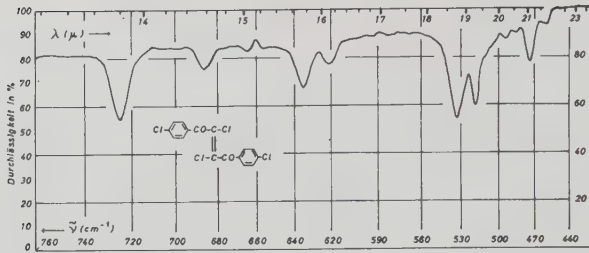
- b) $c = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$
 $\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ m}\mu$
 $\epsilon = 31,7 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
 gemessen in Methanol.

c) IR-Spektrum des cis-1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylens

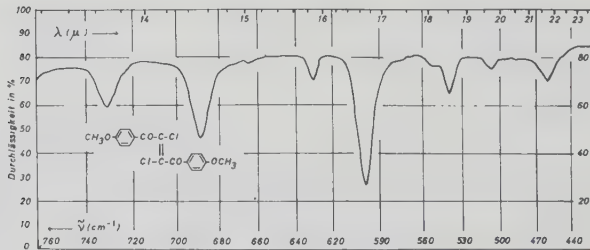
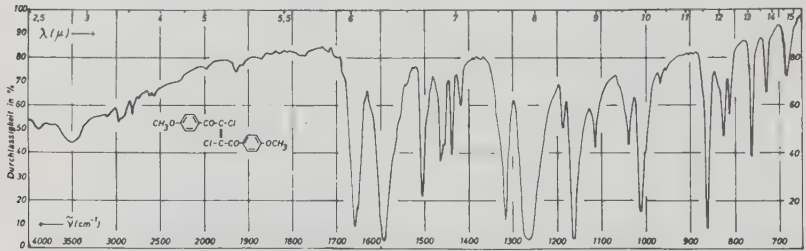


d) IR-Spektrum des trans-1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylens

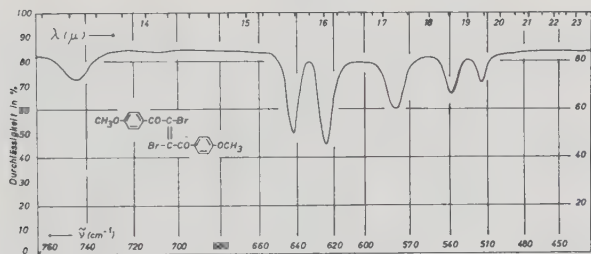
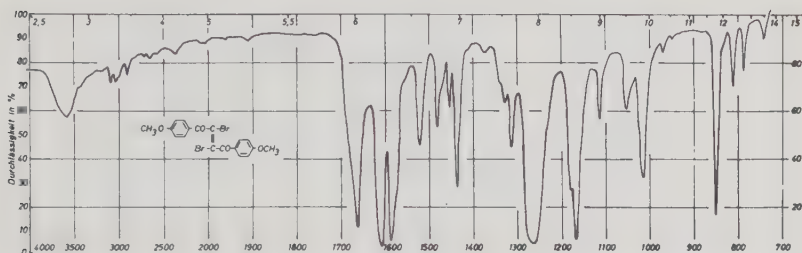




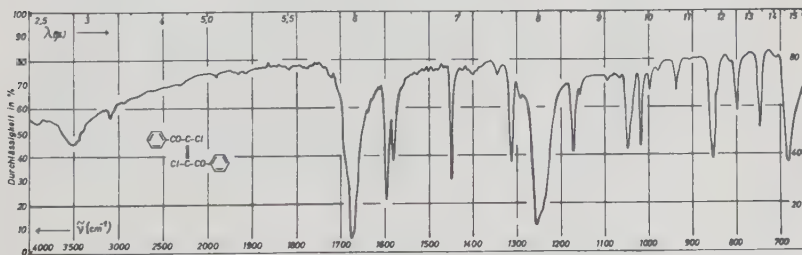
e) IR-Spektrum des *trans*-1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylens

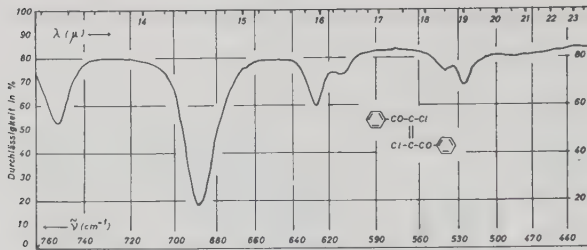


f) IR-Spektrum des trans-1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom-äthylens

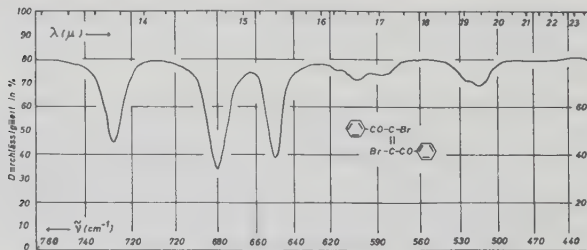
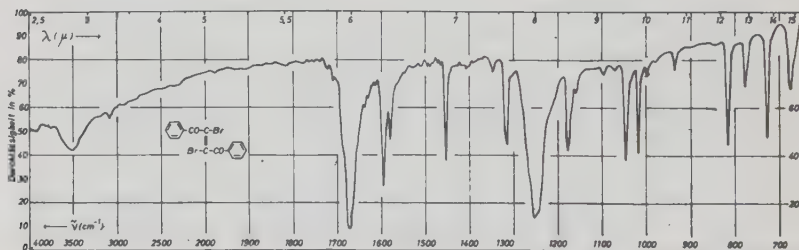


g) IR-Spektrum des trans-1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylens





h) IR-Spektrum des trans-1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylens



Eine Übersicht über die dargestellten Diaroyl-dihalogen-äthylene gibt die Tabelle I.

Nr.	R-CO-CX=CX-CO-R	Schmelzpunkt	Umkristallisiert aus:
--	R = C ₆ H ₅ (trans) X = Br	213 °C farblose Kristalle	Aceton
III	R = C ₆ H ₄ -OCH ₃ X = Br (trans)	191 °C farblose Kristalle	Chloroform/Methanol 1 : 2
IV	R = C ₆ H ₄ -Cl X = Br (trans)	202 °C farblose Kristalle	Ligroin
--	R = C ₆ H ₅ X = Cl (trans)	162 °C farblose Kristalle	Ligroin
V	R = C ₆ H ₄ -OCH ₃ X = Cl (trans)	142 °C farblose Kristalle	Ligroin oder Äthanol
VI	R = C ₆ H ₄ -Cl X = Cl (cis)	109 °C farblose Kristalle	Ligroin
VII	R = C ₆ H ₄ -Cl X = Cl (trans)	187 °C farblose Kristalle	Ligroin

Tabelle I

III. Umsetzungen der 1,2-Diaroyl-1,2-dihalogen-äthylene

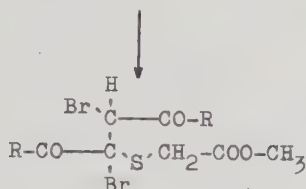
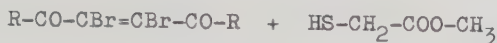
Setzt man die oben erhaltenen Diaroyl-dihalogen-äthylene mit Thioglykolsäureester in Pyridin um, so erhält man im Falle des 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylens neben dem erwarteten 1,2-Dibenzoyl-1,2-bis-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (X) als Hauptprodukt 1,2-Dibenzoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (VIII). Im Falle des 1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom-äthylens (III) entsteht sogar nur das einfache Produkt, das 1,2-Dianisoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (IX).

Dies ist nur so zu erklären: Im alkalischen Medium findet zunächst eine Anlagerung des Thioglykolsäureesters nach Art einer Michaeladdition an die Doppelbindung statt. Bevor nun eine Abspaltung von Bromwasserstoff eintreten kann, erfolgt Ersatz des neben der Schwefelbrücke stehenden, sehr locker gebundenen Broms durch Wasserstoff. Dieser stammt vom Thioglykolsäureester, der ja als Reduktionsmittel dienen kann und dabei selbst in das Disulfid übergeht. Nach dem Austausch des einen Broms gegen Wasserstoff wird dann das andere als Bromwasserstoff abgespalten.

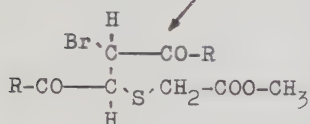
Beim 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen kann offensichtlich aber auch noch die an und für sich erwartete Reaktionsfolge eintreten: Nach erfolgter Michaeladdition tritt sofort Bromwasserstoff aus, es kann sich erneut Thioglykolsäureester anlagern und dann nochmals Bromwasserstoff abgespalten werden. Als Endprodukt erscheint eine Verbindung bei der im 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen beide Bromatome durch den Thioglykolester-Rest ersetzt sind. Offensichtlich konkurrieren bei dieser Reaktion also Michaeladdition und Bromwasserstoffabspaltung mit der Reduktion durch den Thioglykolester.

Beide nach dem im folgenden angegebenen Reaktionsschema erhaltenen Verbindungen A und B konnten mit Natriummethylat in Methanol zu den entsprechenden Thiophenen ringgeschlossen werden.

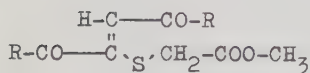
Reaktionsschema für die Dibromverbindungen:



Reduktion durch
 $\text{HSCH}_2\text{-COO-CH}_3$

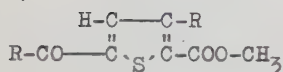


- HBr

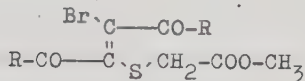


A)

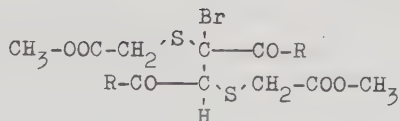
Ringschluß



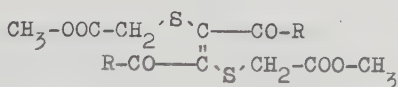
- HBr



+ $\text{HSCH}_2\text{-COOCH}_3$

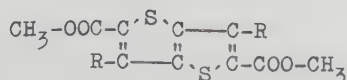


- HBr



B)

Ringschluß

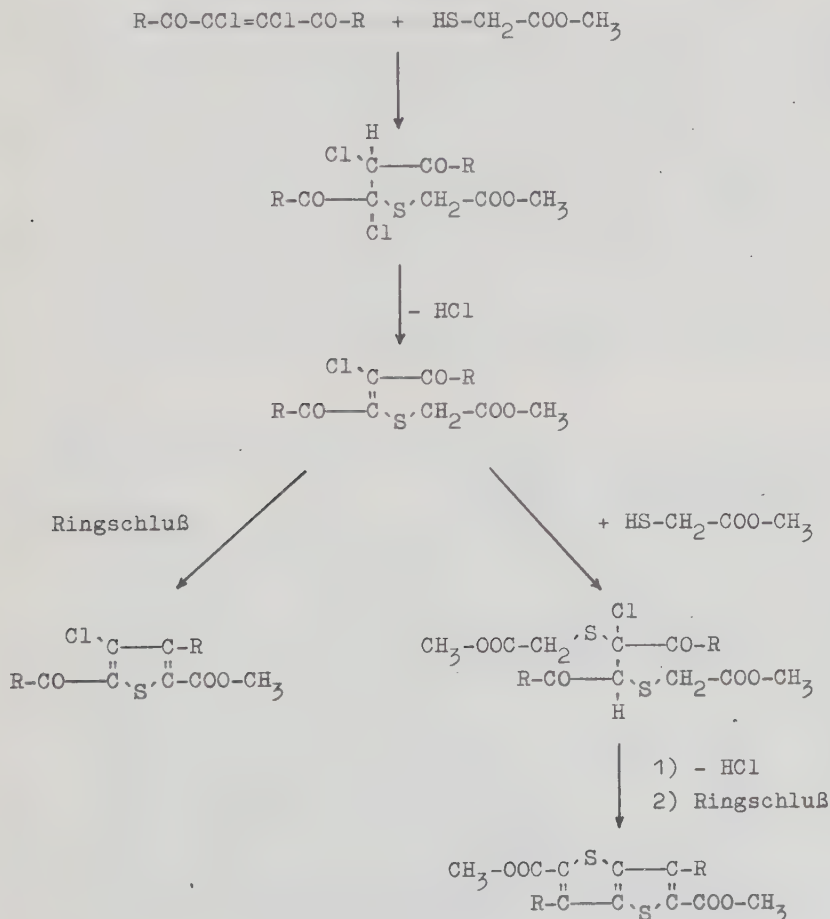


Die Reaktionsprodukte A und B entstehen beim Arbeiten in Pyridin. Im Falle von A konnten 1,2-Dibenzoyl-(carbomethoxymethylmercapto)-äthylen (VIII) und 1,2-Dianisoyl-(carbomethoxymethylmercapto)-äthylen (IX) in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Im Falle von B konnten wir, wenn $R = C_6H_5$, das 1,2-Dibenzoyl-1,2-bis-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen nicht in reiner Form fassen, seine Bildung aber durch Überführung in 3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (XIX) mittels Natriummethylats beweisen.

Anders als die 1,2-Diaroyl-1,2-dibrom-äthylene verhalten sich die entsprechenden Dichlorverbindungen gegenüber Thioglykolsäuremethylester bei Anwesenheit von Natriummethylat. Zwar erfolgt auch hier zunächst Michaeladdition des Thioglykolsäuremethylesters an die Doppelbindung, der Austausch des neben der Schwefelbrücke stehenden Chloratoms gegen Wasserstoff unterbleibt aber vollständig; d.h. die Reduktionswirkung des Thioglykolsäureesters reicht hier nicht aus, um das wegen seines kleineren Ionenradius fester gebundene Chlor zu entfernen. Dieses wird vielmehr in Form von Chlorwasserstoff und Bildung eines ungesättigten Sulfids abgespalten. Von hier aus können sich nun, wie aus dem folgenden Reaktionsschema hervorgeht, die Wege verzweigen. Entweder es erfolgt unter der Wirkung des Natriummethylats Ringschluß zu einem einfachen Thiophenderivat, das nun zwangsläufig in 4-Stellung Chlor enthalten muß oder es erfolgt erneute Michaeladdition von Thioglykolsäuremethylester, dann Chlorwasserstoffabspaltung und Ringschluß zu einem Thieno-(3,2-b)-thiophen. Im Falle des 1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylens konnten beide Verbindungen etwa im Verhältnis 1 : 1 in einer Gesamtausbeute von 91 % erhalten werden. Im Falle des 1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylens dagegen unterblieb offensichtlich die zweite Michaeladdition, so daß nur das einfache Thiophenderivat, allerdings ebenfalls in einer Ausbeute von etwa 90 %, gefaßt werden konnte. Die Michaeladdition eines zweiten Thioglykolestermoleküls konkurriert hier mit der Ringschlußreaktion. Beide sind wahrscheinlich zu beeinflussen, denn mittels methanoli-

scher Kalilauge bildet sich das doppelt ringgeschlossene 3,6-Dianisyl-thieno-(3,2-b)-thiophen. Beim 1,2-Bis-(p-Chlor-benzoyl)-1,2-dichlor-äthylen bildet sich das Thieno-thiophen am leichtesten, denn die Ausbeute für die doppelt ringgeschlossene Verbindung liegt bereits höher als die des einfach ringgeschlossenen Chlorthiophens.

Reaktionsschema für die Dichlorverbindungen:



a) in Pyridin (siehe Reaktionsschema Seite 19 und Tabelle II):

1) Reaktionsprodukte des 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylens mit Thioglykolsäuremethylester

Zu 0,1 Mol Pyridin und 0,1 Mol Thioglykolsäuremethylester werden unter Rühren und Kühlen im Eisbad im Laufe von etwa vier Stunden portionsweise 0,05 Mol 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen gegeben und noch zwei Stunden weitergerührt. Die Reaktion ist stark exotherm. Am nächsten Tag wird die Lösung aufgearbeitet. Da in Pyridin kein Ringschluß erfolgt, gelingt es den ungesättigten Ester des Monosulfids, nämlich 1,2-Dibenzoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (VIII), in Form farbloser Kristalle zu fassen. Die Ausbeute beträgt 53 % der Theorie. Das dabei mitentstehende 1,2-Dibenzoyl-1,2-bis-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (X) haftet als gelbbraunes Öl den Kristallen an und läßt sich weder zur Kristallisation bringen noch destillieren. Der Ersatz des Broms durch Wasserstoff ist auf das Vorhandensein von freiem Thioglykolsäuremethylester zurückzuführen (siehe III, a, 2).

2) Reaktionsprodukt des 1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom-äthylens (III) mit Thioglykolsäuremethylester

Der molare Reaktionsansatz und die Reaktionsbedingungen sind die gleichen wie unter III a, 1 beschrieben. Da in Pyridin gearbeitet wird, erfolgt kein Ringschluß. Es entsteht 1,2-Dianisoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (IX) in Form farbloser Kristalle. Die Ausbeute beträgt 67 % der Theorie. Der Ersatz des Broms durch Wasserstoff läßt sich nur auf die reduzierende Wirkung des Thioglykolsäuremethylesters zurückführen. Das Pyridin wurde über Ätzkali getrocknet und zweimal destilliert, der Thioglykolsäuremethylester durch Destillation vorgereinigt und nochmals einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen. Die eingesetzte Dibromverbindung war analysenreine Substanz. Die reduzierende Wirkung des Thiogly-

kolsäuremethylesters zeigte sich auch in methanolischer 2n-Natriummethylatlösung, in der 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthan glatt zu 1,2-Dibenzoyläthan (s. S. 50) reduziert wurde.

Die Tabelle II gibt einen Überblick über die dargestellten ungesättigten Sulfide.

Nr.	1,2-Diaroyl-äthylensulfide	Schmelzpunkt	Ausbeute
VIII	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3 \end{array}$	122 °C farblose Kristalle	53 %
IX	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3 \end{array}$	124 °C blaßgelbe Kristalle	67 %
X	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{OOC}-\text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3 \end{array}$	gelbes Öl	--

Tabelle II

b) in methanolischer 2n-Natriummethylatlösung:

(siehe Reaktionsschema Seite 19 und 21 und Tabelle III)

Die Versuche wurden mit Thioglykolsäuremethylester in methanolischer Natriummethylatlösung verschiedener Konzentration und mit dem Natriumsalz des Thioglykolsäuremethylesters in absolutem Methanol, in absolutem Benzol und in Dimethylformamid durchgeführt. Für unsere Reaktionen war die methanolische 2n-Natriummethylatlösung am besten brauchbar. Auch Änderungen bezüglich der Vorlage des einen Reaktanten und Zugabe des anderen brachten keine besseren Ergebnisse. Trotz der Änderungen der Reaktionsbedingungen konnte eine Verschiebung zugunsten des doppelten Ringschlusses nicht beobachtet werden. Die Ester ergaben auch mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon.

1) Reaktionsprodukte des 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylens mit Thioglykolsäuremethylester

Zu 0,2 Mol Thioglykolsäuremethylester und 200 ml (0,4 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung werden 0,1 Mol 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen portionsweise unter Rühren und Kühlen auf -5°C gegeben. Am nächsten Tag wird aufgearbeitet. Es hat sich zu 86 % 5-Benzoyl-3-phenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XIII) und zu 3 % 3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (XIX) gebildet. Die Ausbeute an XIX kann auf 11 % gesteigert werden, wenn die Anlagerung von Thioglykolsäuremethylester in Pyridin erfolgt und dann erst mit methanolischer 2n-Natriummethylatlösung ringgeschlossen wird, s. III d.

2) Reaktionsprodukt des 1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom-äthylens (III) mit Thioglykolsäuremethylester

Der molare Reaktionsansatz und die Reaktionsbedingungen sind

die gleichen wie unter III b,1 beschrieben. Die Aufarbeitung ergibt zu 90 % 5-Anisoyl-3-anisyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XIV). Die erwartete Verbindung 3,6-Dianisyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (XX) ist bei dieser Reaktion nicht entstanden.

3) Reaktionsprodukt des 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dibrom-äthylens (V) mit Thioglykolsäureester

Zu 0,04 Mol Thioglykolsäuremethylester und 40 ml (0,08 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung werden 0,02 Mol 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dibrom-äthylen unter Rühren und Kühlen auf -5°C gegeben. Am nächsten Tag wird aufgearbeitet. Es hat sich zu 58 % 5-p-Chlorbenzoyl-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XV) gebildet.

4) Reaktionsprodukte des 1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylens mit Thioglykolsäuremethylester

Der molare Reaktionsansatz und die Reaktionsbedingungen sind die gleichen wie unter III b,1 beschrieben. Die Aufarbeitung ergibt zu 44 % 5-Benzoyl-4-chlor-3-phenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVI) und zu 47 % 3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (XIX). Hier wäre vor allem auf das eingangs im Kapitel III Gesagte hinzuweisen: Der Thiophenkörper XVI enthält in 4-Stellung Chlor zum Unterschied von der chlorfreien Verbindung XIII, siehe III b,1.

5) Reaktionsprodukt des 1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylens (V) mit Thioglykolsäuremethylester

Bei gleichem molaren Reaktionsansatz und gleichen Reaktionsbedingungen wie in III b,1 bildet sich aus 1,2-Dianisoyl-1,2-

dichlor-äthylen (V) und Thioglykolsäuremethylester 5-Anisoyl-4-chlor-3-anisyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVII) in 91 %iger Ausbeute. Seltsamerweise findet bei der Umsetzung von V ebenso wie bei der Umsetzung von 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen keine Bildung der entsprechenden Thieno-thiophenverbindung statt.

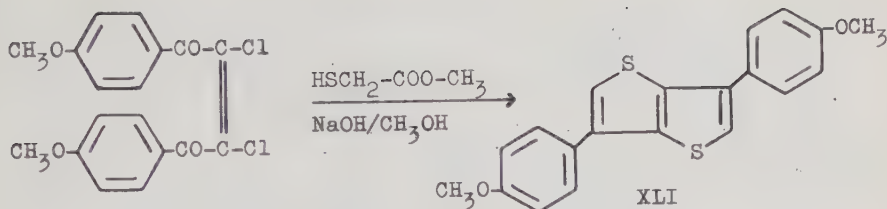
6) Reaktionsprodukte des 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylens (VI, VII) mit Thioglykolsäuremethylester

Zu 0,08 Mol Thioglykolsäuremethylester und 80 ml (0,16 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung werden 0,04 Mol reiner cis-Form VI bzw. reiner trans-Form VII oder eines Gemisches (wie es bei der Halogenierung von II anfällt) beider Formen gegeben. Es entsteht zu 54 % die doppelt ringgeschlossene Verbindung (XXI) und zu 42 % der einfach ringgeschlossene 5-p-Chlorbenzoyl-4-chlor-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVIII).

c) in methanolischer 2n-Natronlauge:

Da auch die Umsetzung von 1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylen (V) in methanolischer 2n-Natriummethylatlösung kein doppeltes Ringschlußprodukt lieferte, versuchten wir, in methanolischer 2n-Natronlauge unser Ziel zu erreichen.

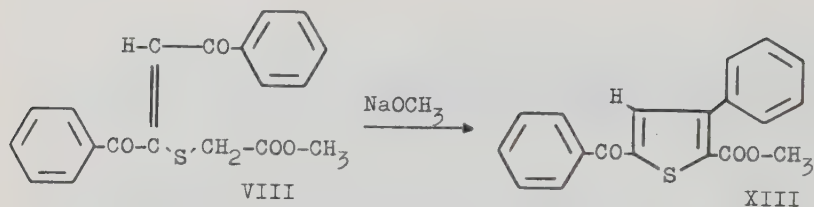
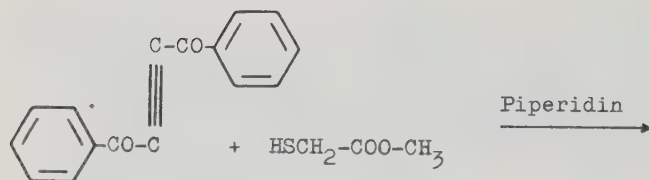
Zu 100 ml methanolischer 2n-Natronlauge wurden 0,08 Mol Thioglykolsäuremethylester gegeben, anschließend portionsweise unter Rühren bei Raumtemperatur 0,02 Mol der Verbindung V und nach beendeter Zugabe die Lösung auf 65°C erwärmt. Nach dem Aufarbeiten wurde zu 41 % 3,6-Dianisyl-thieno-(3,2-b)-thiophen (XLI) erhalten; außer dem doppelten Ringschluß erfolgte also gleichzeitig auch Verseifung des Esters und Decarboxylierung der Dicarbonsäure.



d) Ringschluß der Ester der ungesättigten Sulfide von
1,2-Dibenzoyläthylen und 1,2-Dianisoyläthylen:

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie unter III c, lassen sich auch die isolierten, kristallinen Verbindungen 1,2-Dibenzoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (VIII) und 1,2-Dianisoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (IX) durch portionsweises Eintragen von 0,1 Mol in 50 ml methanolischer 2n-Natriummethylatlösung oder in 100 ml einer methanolischen 1n-Natriummethylatlösung ringschließen. Nach beendeter Reaktion wird mit 200 ml Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, der Niederschlag abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält die ringgeschlossenen Thiophenverbindungen XIII und XIV, die sich in Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Farbe, Kristallform und Löslichkeitseigenschaften mit den Verbindungen XIII und XIV, dargestellt nach III b,1 und III b,2, als identisch erweisen.

Wir versuchten, auch an Dibenzoylacetylen Thioglykolsäuremethylester in Methanol mit Piperidin als Katalysator anzulagern. Das Ergebnis war positiv. Mit methanolischer 2n-Natriummethylatlösung konnte die erhaltene Verbindung VIII zu XIII ringgeschlossen werden.



Eine Übersicht über die dargestellten Thiophencarbonsäure-
 ester gibt die Tabelle III.

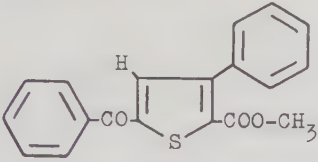
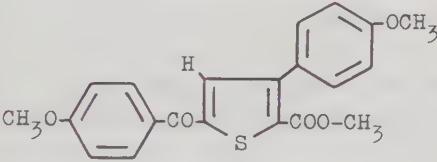
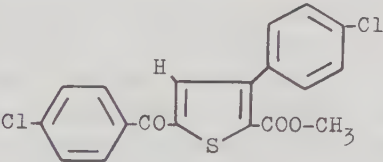
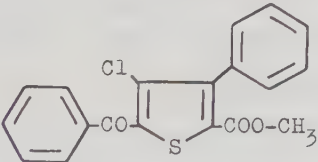
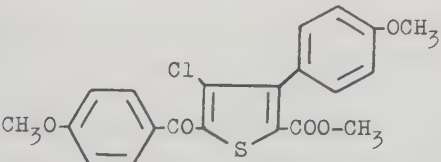
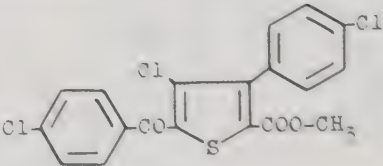
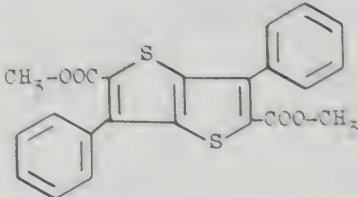
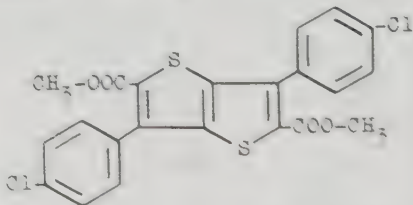
Nr.	Thiophencarbonsäureester	Schmelzpunkt	Ausbeute
XIII		111 °C farblose Kristalle	86 %
XIV		136,5 °C blaßgelbe Kristalle	90 %
XV		149 °C farblose Kristalle	58 %
XVI		140 °C gelbe Kristalle	44 %
XVII		130 °C blaßgelbe Kristalle	91 %

Tabelle III

Nr.	Thiophencarbonsäureester	Schmelzpunkt	Ausbeute
XVIII		158 °C farblose Kristalle	42 %
XIX		242,5 °C farblose Kristalle	47 %
XXI		273 °C farblose Kristalle	54 %

zu Tabelle III

IV. Verseifung der dargestellten Carbonsäureester

1) Verseifung der substituierten Thiophencarbonsäure-2-methylester

Die Verseifung der substituierten Thiophencarbonsäure-2-methylester erfolgt in der Regel sehr leicht durch Zugabe des festen Esters zu einer wäbrig-methanolischen Natronlauge, die auf dem Wasserbad so lange im Sieden erhalten wird bis sich alles an festem Ester gelöst hat. Dann wird die Lösung noch eine halbe Stunde gerückflußt. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung unter Rühren zu der entsprechenden Menge eisgekühlter, halbkonzentrierter Salzsäure gegeben. Es wird so fast analysenreine Thiophencarbonsäure erhalten. Die hier dargestellten Säuren sind meist schwer lösliche, feinkristalline, gelbliche Verbindungen (siehe Tabelle IV). Eine Ausnahme bildet der 5-p-Chlorbenzoyl-4-chlor-3-p-chlorphenylthiophencarbonsäure-2-methylester, dessen Verseifung nicht gelingt - sei es im sauren oder alkalischen Milieu -, ohne gleichzeitig auch die p-Chlorbenzoyl-Gruppe in 5-Stellung mitabzuspalten. Ebenso war ein Umweg über das Säureamid (XXVII) nicht von Erfolg gekrönt. Offensichtlich ist das Chlor in 4-Stellung den entsprechenden Effekt für die Abspaltung der 5-p-Chlorbenzoyl-Gruppe aus.

2) Verseifung der 3,6-Diaryl-thieno-(3,2-b)-thiophencarbonsäure-(2,5)-dimethylester

In gleicher Weise wie unter IV,1 beschrieben erfolgt die Verseifung der Dicarbonsäureester. Die entstehende Dicarbonsäure ist jedoch in Form des Dinatriumsalzes in der methanolischen 2n-Natriummethylatlösung - wie auch der Ester - sehr schwer löslich, so daß das Ende der Reaktion nicht ohne weiteres erkannt werden kann. Die Reaktion ist beendet, wenn die Suspension mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt beim Aufkochen eine vollständig klare Lösung ergibt; da die

Dicarbonsäureester im methanolischen Wasser sehr schwer löslich sind, die Natriumsalze der Säuren sich aber gut darin lösen. Notfalls wird die Lösung abfiltriert und dann erst in eisgekühlte, halbkonzentrierte Salzsäure eingetropft, wobei sich die Dicarbonsäure amorph ausscheidet. Die Säure wird abgesaugt, im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet und aus Dimethylformamid (XXIX) oder Pyridin (XXXI) umkristallisiert. Mit Aceton ist das Dimethylformamid zu verdrängen, da die gelbe Säure XXVIII mit Dimethylformamid farblose Kristalle bildet. An der Luft zersetzen sie sich jedoch wieder zur gelben, kristallinen Dicarbonsäure.

Die Tabelle IV gibt einen Überblick über die dargestellten Thiophencarbonsäuren.

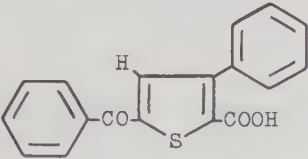
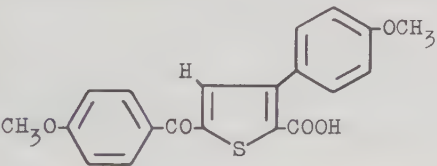
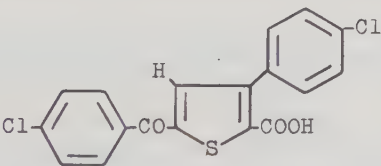
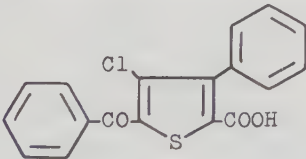
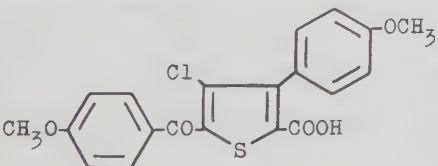
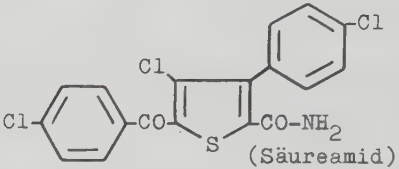
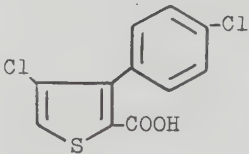
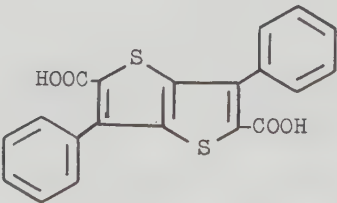
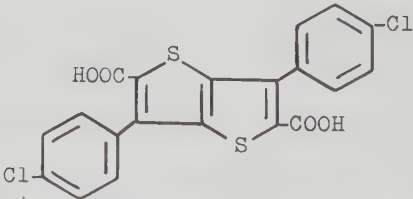
Nr.	Thiophencarbonsäure	Schmelzpunkt	Ausbeute
XXII		177 °C blaßgelbe Kristalle	96 %
XXIII		214 °C gelbe Kristalle	98 %
XXIV		195 °C blaßgelbe Kristalle	93 %
XXV		178 °C blaßgelbe Kristalle	94 %
XXVI		205 °C blaßgelbe Kristalle	97 %

Tabelle IV

Nr.	Thiophencarbonsäure	Schmelzpunkt	Ausbeute
XXVII	 (Säureamid)	169 °C farblose Kristalle	97 %
XXVIII		194 °C blaßgelbe Kristalle	94 %
XXIX		ab 290 °C Zersetzung gelbe Kristalle	73 %
XXXI		über 320°C gelbe Kristalle	98 %

zu Tabelle IV

V. Gewinnung der Diaryl-thieno-(3,2-b)-thiophene und Aroyl-aryl-thiophene

1) Durch Decarboxylierung der halogenfreien Thiophencarbonsäuren:

Die Decarboxylierung der halogenfreien, substituierten Thiophencarbonsäuren erfolgt mittels der katalytischen Wirkung von Naturkupfer C, das mit der gleichen Grammange Säure innig vermischt wird. Das Gemisch wird mit fächelnder Flamme vorsichtig erhitzt. Nach etwa zehn Minuten ist die Reaktion bei kleinen Ansätzen beendet. Die Thiophenverbindungen werden durch Auskochen mit dem Lösungsmittel, aus welchem sie umkristallisiert werden, vom Kupfer abgetrennt. Die Ausbeuten betragen 56 - 72 % der Theorie.

2) Durch Decarboxylierung der chlorhaltigen Thiophencarbonsäuren:

Durch trockenes Erhitzen, wenngleich mit Kupfer als Katalysator, ist die Decarboxylierung nicht zu erreichen. In diesem Falle muß die Substanz in Chinolin gelöst werden. Es genügt hier die Zugabe einer Spatelspitze Kupfer. Die Lösung wird so weit erhitzt - das sind einige Grad unter dem Schmelzpunkt der gelösten Substanz -, bis sich durch Blasenbildung die Decarboxylierung anzeigt. Diese ist nach einigen Minuten beendet. Die Lösung kann dann vom Kupfer abfiltriert und in eisgekühlte 2n-Schwefelsäure eingetropft werden. Die Thiophene scheiden sich aus. Sie werden in sehr guter Ausbeute erhalten, sind kristallin, wenig gefärbt und geruchlos. Die Ausbeute ist bei Verwendung von Chinolin als Lösungsmittel höher als bei der trockenen Decarboxylierung. Sie beträgt zwischen 75 und 93 % der Theorie.

3) Durch Umsetzung von 1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylen (V)
in methanolischem Alkali:

Bei der Umsetzung von V mit Thioglykolsäureester in methanolischer 2n-Natriummethylatlösung erhielten wir zu 91 % den einfachen Ringschluß; doppelter Ringschluß zum Dianisyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäureester fand hierbei nicht statt. In methanolischem Alkali erhielten wir bei der Umsetzung von V mit Thioglykolsäureester ganz überraschend direkt das Dianisyl-thieno-(3,2-b)-thiophen (XXXIX). In einem Reaktionsgang haben also zweimalige Umsetzung mit Thioglykolsäureester, doppelter Ringschluß zum Thieno-thiophendicarbonsäureester, Verseifung des Esters zur Säure und Decarboxylierung zum Thieno-thiophen stattgefunden.

Eine Übersicht über die dargestellten Thiophene gibt die Tabelle V.

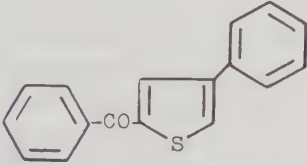
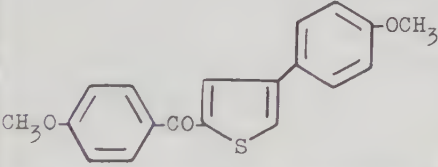
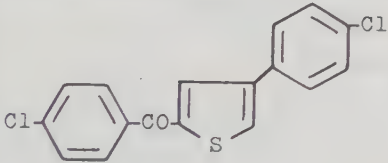
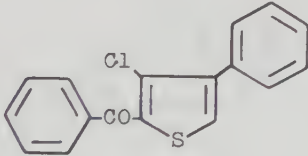
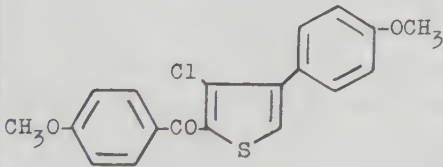
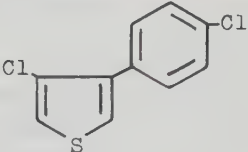
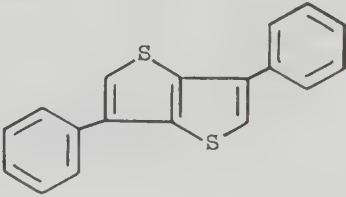
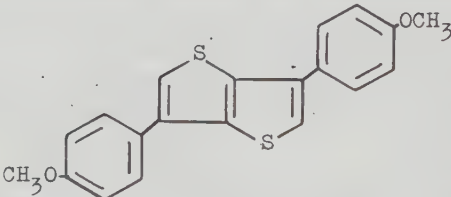
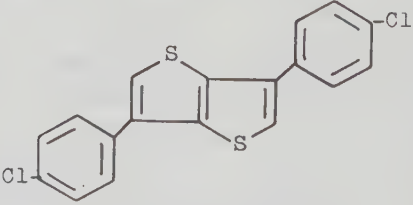
Nr.	Thiophen	Fp., Farbe Ausbeute	Indophe- ninreakt.
XXXII		90 °C blaßgelbe Kristalle 64 %	keine
XXXIII		120 °C blaßgelbe Kristalle 72 %	keine
XXXIV		138 °C farblose Kristalle 88 %	keine
XXXV		119 °C farblose Kristalle 75 %	gelb- braun
XXXVI		162 °C blaßgelbe Kristalle 95 %	gelb- grün- braun

Tabelle V

Nr.	Thiophen	Fp., Farbe Ausbeute	Indophe- ninreakt.
XXXVII		68 °C farblose Kristalle 88 %	oliv- grün
XXXVIII		206 °C farblose Kristalle 56 %	keine
XXXIX		243 °C farblose Kristalle 41 % bezo- gen auf V	tief- blau
XL		239 °C farblose Kristalle 79 %	grün- blau

zu Tabelle V

VI. α, β -Dibrom- γ -hydroxy-crotonsäurelacton (XLV)

1) Darstellung von 1,2-Dibrom-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthylacetal (XLI)

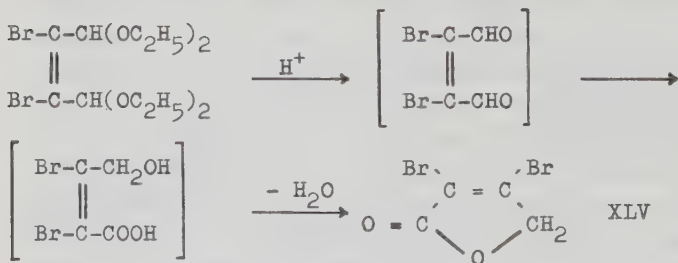
Analog der Darstellung der 1,2-Diacetyl-1,2-dihalogen-äthylene stellten wir nach der Reaktion von A. Wohl ⁶⁾ und K. Henkel und F. Weygand ¹²⁾ durch Umsetzung von o-Ameisensäureäthylester mit Grignardlösung des Acetylens das Acetylendialdehyd-bis-diäthylacetal her, welches wir durch sofortige Bromierung in das 1,2-Dibrom-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthylacetal (XLI) überführten. Wir isolierten XLI als gelbes Öl, das beim Umgießen in einen anderen Kolben bei Raumtemperatur oder durch starkes Abkühlen in Aceton/CO₂ plötzlich zu farblosen, gut ausgeprägten, würfelförmigen Kristallen erstarrte, die nach etlichen Stunden - langsamer beim Aufbewahren im Kühlschrank - wieder in ein gelbes Öl übergingen. Der Schmelzpunkt der farblosen Kristalle liegt bei etwa 60 - 65 °C.

2) Reaktion und Eigenschaften des α, β -Dibrom- γ -hydroxy-crotonsäurelactons (XLV)

Das nach der Bromierung des Acetylendialdehyd-bis-diäthylacetals isolierte gelbe Öl war stark sauer trotz Verwendung analysenreinen Broms und neutralen Acetylendialdehyd-bis-diäthylacetals. Die Verbindung XLI ist nicht sehr beständig, so daß das gelbe Öl (XLI) auch nach dem Neutralisieren bald wieder stark sauer reagiert. In diesem stark sauren Medium sollte sehr leicht schon bei Raumtemperatur, zumindest aber beim Erhitzen, Spaltung des Acetals erfolgen. Wurden einige Tropfen des gelben Öls zu einer schwefelsauren wäßrig-methanolischen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung gegeben, so fiel sofort eine rote Verbindung in amorpher Form aus. Nach dem Trocknen ergab der Niederschlag ein rotes feinkristallines Pulver, das aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkristallisiert werden konnte. Aus Dimethylformamid kristal-

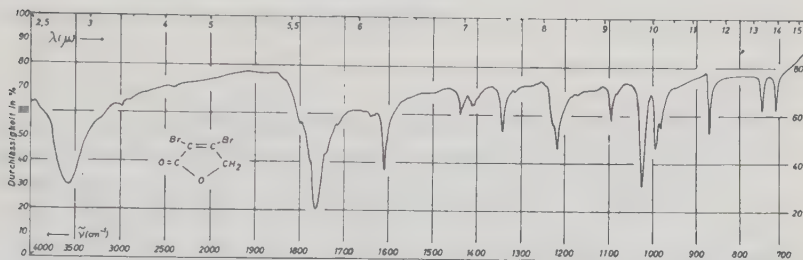
lisierten jedoch wieder einige Milligramm aus; die Analyse entsprach dem Bis-Dinitrophenylhydrazon des 1,2-Dibrom-äthylendialdehyds-(1,2). Trotz des Befundes, daß es sich bei dem gelben Öl um den 1,2-Dibrom-äthylendialdehyd-(1,2) oder dem 1,2-Dibrom-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthylacetal handelt, verliefen die Umsetzungen mit Thioglykolsäureester in Pyridin und in methanolischen Natriummethylatlösungen verschiedener Konzentration ergebnislos.

Beim Stehenlassen des Öls (XLI) an der Luft bilden sich zwei Schichten. Die untere Schicht bestand aus einem gelbbraunen Öl, die obere aus einer schwach gelblichen bis farblosen Flüssigkeit, die im wesentlichen Äthanol enthielt. Das Äthanol verdunstete an der Luft. Aus dem Öl bildeten sich farblose, grobe, stäbchenförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 91°C , die aus Äthanol umkristallisiert werden konnten. Die Ausbeute betrug 71 % der Theorie. Die Analyse entsprach dem α, β -Dibrom- γ -hydroxy-crotonsäurelacton XLV. Eine quantitative Brombestimmung ergab, daß sich - wie erwartet - zwei Brom im Molekül befanden. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung erhielten wir keine Fällung, desgleichen auch nicht mit Dimedon, Hydrazin, Semicarbazid und Hydroxylamin. Mit Hydroxylamin trat jedoch unter starker Wärmetönung Verharzung ein.

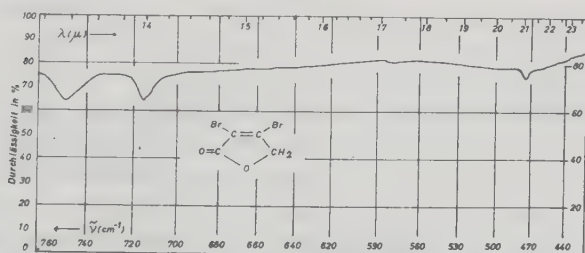


Ohne auf den Mechanismus der Reaktion näher einzugehen, muß hierbei eine intramolekulare Redox-Reaktion des 1,2-Dibrom-äthylendialdehyds-(1,2) erfolgt sein, die durch nachfolgende Wasserabspaltung zum Lacton XLV führte.

3) Ultrarot-Spektrum



- a) IR-Spektrum mit einer charakteristischen C=O-Valenzschwingung (1762 K), einer C=C-Valenzschwingung im 5-Ring (1609 K), einer CH₂-Deformationsschwingung (1438 K) und einer =C-O-C-ätherschwingung (1097 K).



- b) IR-Spektrum mit einer C-Br-Schwingung (477 K).

Die Bande bei 1762 K ist als eine C=O-Valenzschwingung eines α, β -ungesättigten γ -Lactons zu deuten, denn nach den Erwartungen sollen γ -Lactone mit einer Doppelbindung in α, β -Stellung um ungefähr 20 K niedriger absorbieren als gesättigte γ -Lactone, die bei etwa 1780 K absorbieren. Für verdünnte γ -Alkyltetronsäuren findet sich eine Bande bei 1760 K,

die der Ketocarbonylschwingung zugeschrieben wird, da diese Verbindungen in Ketoform vorliegen. Halogensubstitution in α -Stellung erhöht wiederum die Carbonylfrequenz ¹⁰⁾, so daß die Schwingung bei 1762 K als Carbonylschwingung charakterisiert werden muß.

Als eine C=C-Valenzschwingung im 5-Ring ist die Bande bei 1609 K zu deuten. So findet man nach Lord und Walker ¹¹⁾ für die C=C-Valenzschwingung aufgrund der zwar geringen Ringspannung im 5-Ring des Cyclopentens bei 1611 K die entsprechende Bande. Nach W. Brügel ⁴⁾ findet man bei α, β -ungesättigten 5-Ringlactonen eine Bande bei 1615 K für die C=C-Valenzschwingung, wobei die Frequenzerniedrigung gegenüber der Normallage eine Folge der Konjugation der C=C- mit der C=O-Gruppe ist. Da die Wasserstoffe an der C=C-Bindung durch zwei Brom substituiert sind, ist die Erniedrigung auf 1609 K im Einklang mit bisherigen Erfahrungen.

Die Absorptionsbande bei 1438 K weist auf eine CH₂-Deformationsschwingung in einem Ringsystem hin; denn der Einfluß ungesättigter Gruppen ist im wesentlichen auf das unmittelbar gebundene Kohlenstoffatom beschränkt, es sei denn, daß es sich ähnlich der CH₂-Deformationsschwingung in den Sterolen um eine -C=C-CH₂-Gruppe im Ring handelt, die dann bei 1438 K liegt ¹²⁾. Änderungen in Verbindung mit Halogensubstitution sind wieder begrenzt auf die Deformationsschwingungen des besonderen, die Bindung tragenden Kohlenstoffatoms. Da die CH₂-Gruppe nicht mit Halogen verknüpft ist, ist auch eine weitere Frequenzverschiebung nicht zu erwarten.

Eine weitere Bande bei 1097 K stimmt mit einer =C-O-C-Ätherschwingung überein. Im Tetrahydrofuran liegt die Ätherschwingung jedoch bei 1076 K. In ungesättigten Verbindungen

+) in Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, von L.J.

Bellamy, Steinkopff-Verlag Darmstadt, 1955, Seite 35 (Anm.)

aber, mit der Struktur =C-O-C= , rückt die Bande nach höheren Frequenzen. Barrow und Searles ¹³⁾ haben die Absorption von fünf anderen verwandten Verbindungen des Tetrahydrofurans zwischen 1075 und 1100 K gefunden.

Überraschend ist das Auftreten einer Bande bei 477 K. Sie kann nach unserer Auffassung nur der C-Br-Schwingung zugeschrieben werden, die jedoch im Bereich von 500 - 600 K von uns erwartet wurde. In diesem Bereich zeigt das Spektrum aber keine Absorptionsbande. Da zweifelsohne eine C-Br-Bindung vorhanden ist, konnten wir nur die Bande mit 477 K als der C-Br-Schwingung zugehörig deuten.

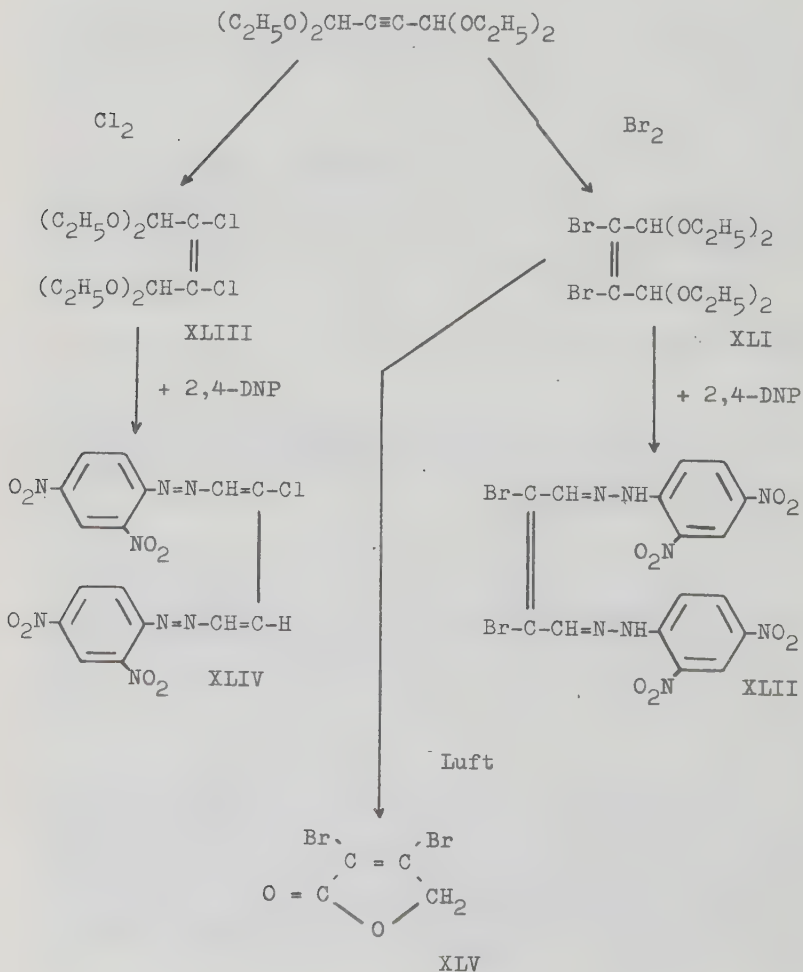
Nach der Analyse und dem Ultrarot-Spektrum handelt es sich bei den farblosen, bei 91 °C schmelzenden Kristallen, konstitutionell um das α, β -Dibrom- γ -hydroxy-crotonsäurelacton (XLV). Die Verbindung XLV löst sich nicht in Säuren jedoch sehr leicht in Laugen, aus denen sie aber nicht unverändert zurückgewonnen werden kann, auf.

4) 1,2-Dichlor-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthylacetal (XLIII) und Reaktionsprodukt (XLIV) aus XLIII mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung

Durch Chlorieren von Acetylendialdehyd-bis-diäthylacetal mit der berechneten Menge Chlor erhielten wir die Verbindung XLIII, die ebenso wie XLI ein gelbes, sauer reagierendes Öl darstellt und mit Thioglykolsäureester nicht in ein Thiophen übergeführt werden konnte. Es zeigte ähnliche Eigenschaften wie XLI. So ließ es sich nicht unzersetzt destillieren oder zur Kristallisation bringen. Auch bei längerem Stehen von XLIII an der Luft konnte keine Lactonbildung beobachtet werden; es trat vielmehr Zersetzung ein. Bei der Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung bildete sich ein rotbraunes Produkt vom Schmelzpunkt 275 °C, das aber nicht der Zusammensetzung des erwarteten 2,4-Dinitrophenyl-

hydrazons entsprach. Wie die Analyse ergab, mußte gleichzeitig ein Mol Chlorwasserstoff abgespalten worden sein, so daß wir eher geneigt sind, dem Reaktionsprodukt die Formel einer Bis-Azoverbindung XLIV zuzuschreiben.

Reaktionsschema für die im Kapitel VI beschriebenen Verbindungen:



B. Experimenteller Teil

=====

1,4-Bis-(p-Chlorphenyl)-butin-2-diol-(1,4) (I)

Zu einer Lösung von 140,5 g (1 Mol) p-Chlorbenzaldehyd in einem Liter absolutem Äther werden bei Aufrechterhaltung einer Reaktionstemperatur von 20 °C mittels Eis-Kochsalz-Kühlung unter heftigem Rühren 0,5 Mol Acetylen-dimagnesiumbromid ^{3,4)} getropft. Über Nacht wurde unter stetigem Rühren die ätherische Lösung gerückflußt und am folgenden Tag mit verdünnter Schwefelsäure auf Eis zersetzt. Es scheidet sich ein Niederschlag ab, der auf Ton getrocknet und aus Aceton umkristallisiert wird.

Der Schmelzpunkt des Isomerengemisches liegt bei 184-186 °C. Es bildet farblose Kristalle, die sich gut in Aceton und Methanol lösen, schwer in Äther, Benzol, Ligroin und Dichlormethan. Die Gesamtausbeute beträgt 115 g = 75 % der Theorie. Eine Reagenzglasprobe der Verbindung I mehrmals aus Aceton umkristallisiert ergab einen Schmelzpunkt des einen Isomeren von 212 °C. Von den vereinigten Mutterlaugen wurde das Aceton abgedampft und der erhaltene Rückstand aus Methanol/Wasser 3:1 umkristallisiert. Dieses Isomere ergab einen Schmelzpunkt von 156 - 158 °C.

Bis-(p-Chlorbenzoyl)-acetylen (II)

46 g (0,15 Mol) 1,4-Bis-(p-Chlorphenyl)-butin-2-diol-(1,4) werden in zwei Liter Aceton gelöst. Unter kräftigem Rühren und Kühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung werden bei einer Reaktionstemperatur von 20 - 25 °C 105 ml einer Chromschwefelsäurelösung ⁺⁾ zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird

⁺⁾ Die Chromschwefelsäurelösung wurde dargestellt aus:

150 g CrO₃, 136 ml konz. H₂SO₄ und 400 ml Wasser.

noch eine halbe Stunde ohne Kühlung weitergerührt, sodann mit 2 1/2 l Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert.

Die Verbindung II bildet farblose, fein verfilzte Nadeln, die bei 164 °C schmelzen. Sie löst sich gut in Aceton, Dichlormethan und Benzol, schwer in Äther, Ligroin, Methanol und Äthanol. Die Ausbeute beträgt 40 g = 88 % der Theorie.

5,202 mg Subst.	12,050 mg CO ₂	1,250 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₈ O ₂ Cl ₂	Ber. C 63,39	H 2,66
(303,15)	Gef. 63,23	2,69

1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen

56,1 g (0,24 Mol) Dibenzoylacetylen ⁷⁾ werden in der eben nötigen Menge wasserfreien Dichlormethans (etwa 250 ml, über Phosphorpentoxid getrocknet) gelöst. Unter Belichten, Rühren und Kühlen im Eisbad werden; der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend, 38,3 g (etwa 0,24 Mol) Brom zugetropft. Nach beendeter Reaktion (ca. zwei Stunden) - erkenntlich am Auftreten einer leichten, bleibenden Bromfärbung - wird das Dichlormethan im Rotationsverdampfer bei angelegtem Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Methanol, zur Entfernung restlicher Spuren Brom, gewaschen und aus Aceton umkristallisiert.

Die Verbindung bildet farblose Kristalle, die bei 212 °C schmelzen. In allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 94 g = 95 % der Theorie.

1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom-äthylen (III)

35,2 g (0,12 Mol) Dianisoylacetylen ⁷⁾ werden in der eben nötigen Menge wasserfreien Dichlormethans (etwa 350 ml, über Phosphorpentoxid getrocknet) gelöst. Unter Belichten, Rühren und Kühlen auf etwa 15 - 20 °C werden, der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend, 19,2 g (etwa 0,12 Mol) Brom zugetropft. Nach beendeter Reaktion (ca. drei Stunden) - erkenntlich am Auftreten einer leichten, bleibenden Bromfärbung - wird das Dichlormethan im Rotationsverdampfer bei angelegtem Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in siedendem Chloroform gelöst und mit Methanol in der Kälte wieder ausgefällt. Anschließend aus Chloroform/Methanol (1:2) umkristallisiert.

Die Verbindung III bildet farblose Kristalle, die bei 191°C schmelzen. Sie ist gut löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dichlormethan, schwer löslich in Äther, Benzol und Methanol. Die Gesamtausbeute (cis- und trans-Form) 56 g = 98 % der Theorie.

4,431 mg Subst.	7,686 mg CO ₂	1,272 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₄ O ₄ Br ₂	Ber. C 47,61	H 3,11
(454,14)	Gef. 47,34	3,21

1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dibrom-äthylen (IV)

21,2 g (0,07 Mol) Bis-(p-Chlorbenzoyl)-acetylen (II) werden in etwa 450 ml über Phosphorpentoxid getrockneten Dichlormethans gelöst. Unter Belichten, Rühren und Kühlen im Eisbad werden, der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend, 11,5 g (etwa 0,07 Mol) Brom zugetropft. Nach beendeter Reaktion - erkenntlich am Auftreten einer leichten Bromfärbung - wird das Dichlormethan im Rotationsverdampfer bei angelegtem Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Methanol, zur Entfernung restlicher Spuren Brom, gewa-

schen und aus Ligroin umkristallisiert.

Die Verbindung IV bildet farblose Nadeln, die bei 185 °C schmelzen. Sie ist gut löslich in Aceton, Äther, Benzol und Dichlormethan, schwer in Methanol, Äthanol und Ligroin. Die Gesamtausbeute beträgt 28,5 g = 88 % der Theorie.

1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylen

56,1 g (0,24 Mol) Dibenzoylacetylen ⁷⁾ werden in 250 ml über Phosphorpentoxid getrocknetem Dichlormethan gelöst. Unter Belichten mit einer 500 W Mischlichtlampe und starkem Rühren werden aus einer Stahlbombe durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure 17 g (0,24 Mol) Chlor in den Reaktionskolben eingeleitet. Sobald die Reaktion gestartet ist, wird mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Das Ende der Reaktion (nach etwa 1-2 Stunden) ist am Austreten großer Chlorblasen aus der Reaktionslösung ersichtlich. Das Dichlormethan wird dann im Rotationsverdampfer bei angelegtem Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wird aus Ligroin (Kp. 100 - 140 °C) umkristallisiert.

Die Verbindung bildet farblose Kristalle, die bei 161 °C schmelzen. Sie löst sich gut in Aceton, Benzol und Dichlormethan, schwer in Alkohol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 72,5 g = 99 % der Theorie.

1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylen (V)

70,5 g (0,24 Mol) Dianisoylacetylen ⁷⁾ werden in 700 ml über Phosphorpentoxid getrocknetem Dichlormethan gelöst. Unter Belichten mit einer 500 W Mischlichtlampe und starkem Rühren werden aus einer Stanlbombe durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure 17 g (0,24 Mol) Chlor in den Reaktionskolben eingeleitet. Sobald die Reaktion gestartet ist,

wird mit einer Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt. Das Ende der Reaktion (nach etwa 1-2 Stunden) ist am Austreten großer Chlorblasen aus der Reaktionslösung ersichtlich. Das Dichlormethan wird dann im Rotationsverdampfer bei angelegtem Wasserstrahlvakuum abgezogen. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, das mit dem Glasstab angerieben, zu nahezu farblosen Kristallen erstarrt. Sie werden aus Äthanol oder noch besser aus Ligroin (Kp. 100 - 140 °C) umkristallisiert.

Die Verbindung V bildet farblose Kristalle, die bei 142 °C schmelzen. Sie löst sich gut in Essigester und Benzol, schwer in Methanol, Äthanol, Äther und Ligroin. Die Gesamtausbeute (cis- und trans-Form) beträgt 86,5 g = 99 % der Theorie.

4,331 mg Subst.	9,309 mg CO ₂	1,525 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₄ O ₄ Cl ₂	Ber. C 58,91	H 3,86
(365,22)	Gef. 58,66	3,94

1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen (VI, VII)

30 g (0,1 Mol) Bis-(p-Chlorbenzoyl)-acetylen (IV) werden in etwa 700 ml Dichlormethan (über Phosphorpentoxid getrocknet) gelöst und bei einer Reaktionstemperatur von etwa 20 °C unter Belichten, Rühren und Kühlen mit Eiswasser 7 g (0,1 Mol) Chlor eingeleitet. Das Ende der Reaktion (nach etwa drei Stunden) ist am Austreten großer Chlorblasen aus der Reaktionslösung ersichtlich. Das Dichlormethan wird dann im Rotationsverdampfer bei angelegtem Wasserstrahlvakuum abgezogen und der kristalline Rückstand mit wenig kaltem Methanol digeriert.

Es bleiben farblose Kristalle zurück, die aus Aceton umkristallisiert bei 187 °C schmelzen. Sie lösen sich gut in Benzol und Dichlormethan und sind in Äther, Ligroin und Methanol schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 21 g = 56 % der

Theorie an reiner trans-Verbindung (VII).

Vom methanolischen Auszug wird das Methanol abgezogen. Der Rückstand wird ebenfalls aus Ligroin umkristallisiert und schmilzt bei 109 °C. Die cis-Form (VI) ist gut löslich in Äther, Benzol, Methanol und Dichlormethan, schwer in Ligroin. Die Ausbeute an VI beträgt 10,5 g = 42 % der Theorie.

cis-Form	4,758 mg Subst.	8,950 mg CO ₂	0,880 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₈ O ₂ Cl ₄	Ber.	C 51,37	H 2,15
(374,06)	Gef.	51,34	2,07

trans-Form	4,888 mg Subst.	9,255 mg CO ₂	1,010 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₈ O ₂ Cl ₄	Ber.	C 51,37	H 2,15
(374,06)	Gef.	51,67	2,31

1,2-Dibenzoyläthan aus 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthan und Thioglykolsäureester

7,9 g (0,02 Mol) 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthan ⁺⁾ werden in etwa zwei Stunden portionsweise zu einer Lösung von 5,3 g (0,05 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 50 ml (0,1 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung unter Rühren und Kühlen auf -5 °C gegeben und danach noch etwa vier Stunden weitergerührt. Die Reaktionslösung wurde über Nacht im gut verschlossenen Kolben aufbewahrt. Am folgenden Tag wird der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

+) 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthan erhielten wir durch Bromieren von 1,2-Dibenzoyläthylen, welches nach Art einer Friedel-Crafts'schen Reaktion aus Fumarsäuredichlorid und Benzol mit AlCl₃ als Katalysator ¹⁸⁾ dargestellt wurde.

1,2-Dibenzoyläthan bildet farblose Kristalle, die bei 144 °C schmelzen. Es löst sich gut in Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Alkohol, Essigester, Äther und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 1,5 g = 32 % der Theorie.

4,238 mg Subst.	12,499 mg CO ₂	2,332 mg H ₂ O
C ₁₆ H ₁₄ O ₂	Ber. C 80,65	H 5,92
(238,28)	Gef. 80,49	6,15

1,2-Dibenzoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (VIII)

a) aus 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen und Thioglykolsäureester

Zu einer Lösung von 7,4 g (0,1 Mol) Pyridin und 10,6 g (0,1 Mol) Thioglykolsäuremethylester werden unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 19,7 g (0,05 Mol) 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen in etwa vier Stunden portionsweise gegeben und noch etwa zwei Stunden weitergerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im gut verschlossenen Kolben aufbewahrt. Am folgenden Tag wird der Kolbeninhalt mit 100 ml Wasser versetzt, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und gut mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die Dichlormethanphase wird über Natriumsulfat getrocknet. Im Wasserstrahlvakuum wird das Dichlormethan abgezogen. Aus dem gelben, öligen Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit dem Glasstab die Verbindung VIII in farblosen Kristallen aus. Das nicht kristallisierende gelbe Öl besteht in der Hauptsache aus 1,2-Dibenzoyl-1,2-bis-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (X) und läßt sich mit methanolischer 2n-Natriummethylatlösung zu 3,6-Diphenylthieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (XIX) ringschließen.

Die Verbindung VIII bildet farblose Kristalle, die bei 122°C schmelzen. Sie wird aus Methanol umkristallisiert und löst

sich gut in Chloroform, Aceton und Essigester, schwer in Äther und Benzol. Die Ausbeute beträgt 9 g = 53 % der Theorie.

4,357 mg Subst. 1,266 mg SO_4^{-2}
 4,278 mg Subst. 10,545 mg CO_2 1,810 mg H_2O

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$	Ber.	C	67,03	H	4,73	S	9,42
(340,40)	Gef.		67,28		4,73		9,70

b) aus Dibenzoylacetylen und Thioglykolsäuremethylester

2,3 g (0,01 Mol) Dibenzoylacetylen werden in 150 ml absolutem Methanol suspendiert, zwei Tropfen Piperidin zugegeben und noch mit 1,06 g Thioglykolsäuremethylester gelöst in 10 ml absolutem Methanol versetzt. Die Suspension wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und der gut verschlossene Kolben über Nacht stehen gelassen. Nach Zugabe von 100 ml Wasser wird das 1,2-Dibenzoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (VIII) abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Die Verbindung VIII läßt sich mit methanolischer 2n-Natriummethylatlösung zum 5-Benzoyl-3-phenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XIII) ringschließen. Die Ausbeute an VIII beträgt 1,5 g = 44 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 122 °C.

1,2-Dianisoyl-(carbomethoxy-methylmercapto)-äthylen (IX)

Zu einer Lösung von 7,4 g (0,1 Mol) Pyridin und 10,6 g (0,1 Mol) Thioglykolsäuremethylester werden unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 22,7 g (0,05 Mol) 1,2-Dianisoyl-1,2-dibromäthylen (III) in etwa vier Stunden portionsweise gegeben und noch etwa zwei Stunden weitergerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im gut verschlossenen Kolben aufbewahrt. Am folgenden Tag wird der Kolbeninhalt mit 100 ml Wasser ver-

setzt, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und gut mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die Dichlormethanphase wird über Natriumsulfat getrocknet. Im Wasserstrahlvakuum wird das Dichlormethan abgezogen. Aus dem gelben, öligen Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit dem Glasstab die Verbindung IX aus. Sie wird aus Äthanol umkristallisiert.

Die Verbindung IX bildet farblose Kristalle, die bei 124 °C schmelzen. Sie ist schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, löst sich aber gut in Methanol. Die Ausbeute beträgt 13,5 g = 67 % der Theorie.

	4,328 mg Subst.	10,035 mg CO ₂	1,979 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₂₀ O ₆ S	Ber.	C 62,98	H 5,03
(400,45)	Gef.	63,27	5,11

5-Benzoyl-3-phenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XIII)
und 3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-
dimethylester (XIX)

39,4 g (0,1 Mol) 1,2-Dibenzoyl-1,2-dibrom-äthylen werden in etwa vier Stunden portionsweise zu einer Lösung von 21,2 g (0,2 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 200 ml (0,4 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung unter Rühren und Kühlen auf -5 °C gegeben und danach noch etwa zwei Stunden weitergerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im gut verschlossenen Kolben aufbewahrt. Am folgenden Tag wird die Lösung mit 100 ml Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Es hat sich ein Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt und mit Methanol ausgekocht wird. Aus der methanolischen Lösung kristallisiert die Verbindung XIII aus. Der im siedenden Methanol unlösliche Teil des Niederschlages wird aus Aceton oder Dimethylformamid umkristallisiert und besteht aus der Verbindung XIX, die hier als Nebenprodukt zu 3 % entsteht. Die Gewinnung von XIX als Hauptprodukt wird auf Seite

55 beschrieben.

Die Verbindung XIII ist eine farblose, kristalline Substanz, die bei 111 °C schmilzt. Sie löst sich gut in Dioxan, Benzol und Chloroform, in Methanol und Äthanol ist sie schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 27,5 g = 86 % der Theorie.

	4,741 mg Subst.	12,334 mg CO ₂	1,906 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₁₄ O ₃ S	Ber.	C 70,78	H 4,38
(322,38)	Gef.	70,99	4,49

5-Anisoyl-3-anisyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XIV)

45,4 g (0,1 Mol) 1,2-Dianisoyl-1,2-dibrom-äthylen (III) werden in etwa vier Stunden portionsweise zu einer Lösung von 21,2 g (0,2 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 200 ml (0,4 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung unter Rühren und Kühlen auf -5 °C gegeben und danach noch etwa zwei Stunden weitergerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im gut verschlossenen Kolben aufbewahrt. Am folgenden Tag wird die Lösung mit 100 ml Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Es hat sich ein Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt und aus Isopropanol umkristallisiert wird.

Die Verbindung XIV fällt zum größten Teil in Form blaßgelber Kristalle, aber auch als farblose, amorphe Substanz an. Die kristalline Verbindung ist etwas leichter löslich und läßt sich dadurch von der amorphen Form abtrennen. In Analyse und Schmelzpunkt stimmen beide Modifikationen überein. Sie lösen sich gut in Dioxan und Benzol, schwer in Methanol, Äthanol, Äther, Dichlormethan, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Fp. = 136,5 °C. Die Ausbeute beträgt 34,5 g = 90 % der Theorie.

4,376 mg Subst.	10,602 mg CO ₂	1,895 mg H ₂ O
C ₂₁ H ₁₈ O ₅ S	Ber. C 65,95	H 4,75
(382,44)	Gef. 66,12	4,84

5-p-Chlorbenzoyl-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XV)

23,1 g (0,05 Mol) 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dibrom-äthylen (IV) werden in etwa zwei Stunden portionsweise zu einer Lösung von 10,6 g (0,1 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 100 ml (0,2 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung unter Rühren und Kühlen auf -5 °C gegeben und danach noch etwa zwei Stunden weitergerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im gut verschlossenen Kolben aufbewahrt. Am folgenden Tag wird die Lösung mit 50 ml Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Es hat sich ein Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert wird.

Die Verbindung XV bildet farblose Kristalle, die bei 149 °C schmelzen. Sie ist gut löslich in Aceton, Benzol und Äther, schwer in Methanol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 11,3 g = 58 % der Theorie.

4,432 mg Subst.	9,513 mg CO ₂	1,271 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₁₂ O ₃ Cl ₂ S	Ber. C 58,32	H 3,09
(391,28)	Gef. 58,56	3,21

5-Benzoyl-4-chlor-3-phenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVI) und 3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (XIX)

30,5 g (0,1 Mol) 1,2-Dibenzoyl-1,2-dichlor-äthylen werden in etwa vier Stunden portionsweise zu einer Lösung von 21,2 g

(0,2 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 200 ml (0,4 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung unter Rühren und Kühlen auf -5°C gegeben und danach noch etwa zwei Stunden weitergerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im gut verschlossenen Kolben aufbewahrt. Am folgenden Tag wird die Lösung mit 100 ml Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Es hat sich ein Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt, mit etwas kaltem Methanol gewaschen und mit Äthanol ausgekocht wird. Aus der äthanolischen Lösung kristallisiert die Verbindung XVI aus. Der im siedenden Äthanol unlösliche Teil des Niederschlages wird aus Aceton oder Dimethylformamid umkristallisiert und besteht aus der Verbindung XIX.

Die Verbindung XVI bildet gelbe Kristalle, die aus Äthanol umkristallisiert bei 140°C schmelzen. Sie ist in Chloroform, Aceton und Benzol gut löslich, schwer löslich in Methanol, Äthanol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 15,5 g = 44 % der Theorie.

Die Verbindung XIX bildet farblose Kristalle, die aus Aceton oder Dimethylformamid umkristallisiert bei $242,5^{\circ}\text{C}$ schmelzen. Sie ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich außer in Dioxan, das sie gut löst. Die Ausbeute beträgt 19 g = 47 % der Theorie.

XVI:	4,460 mg Subst.	10,418 mg CO_2	1,455 mg H_2O
	10,681 mg Subst.	4,200 mg AgCl	

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{ClS}$	Ber.	C 63,95	H 3,67	Cl 9,93
(356,83)	Gef.	63,76	3,65	9,72

XIX:	4,524 mg Subst.	10,742 mg CO_2	1,682 mg H_2O
------	-----------------	-------------------------	-------------------------------

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_2$	Ber.	C 64,67	H 3,95
(408,46)	Gef.	64,80	4,16

5-Anisoyl-4-chlor-3-anisyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVII)

36,5 g (0,1 Mol) 1,2-Dianisoyl-1,2-dichlor-äthylen (V) werden in etwa vier Stunden portionsweise zu einer Lösung von 21,2 g (0,2 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 200 ml (0,4 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung unter Rühren und Kühlen auf -5°C gegeben und danach noch etwa zwei Stunden weitergerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im gut verschlossenen Kolben aufbewahrt. Am folgenden Tag wird die Lösung mit 100 ml Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Es hat sich ein Niederschlag abgeschieden, der abgesaugt, mit etwas wäbrigem Methanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert wird.

Die Verbindung XVII bildet blaßgelbe Kristalle, die bei 130°C schmelzen. Sie ist in Aceton, Dichlormethan und Benzol gut löslich, schwer in Methanol, Äthanol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 37,5 g = 91 % der Theorie.

4,906 mg Subst.	10,834 mg CO_2	1,841 mg H_2O
9,356 mg Subst.	3,290 mg AgCl	

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{ClS}$	Ber.	C	60,49	H	4,11	Cl	8,50
(416,89)	Gef.		60,27		4,18		8,69

5-p-Chlorbenzoyl-4-chlor-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVIII) und 3,6-Bis-(p-Chlorphenyl)-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5)-dimethylester (XXI)

a) mit Isomerengemisch von 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen

18,7 g (0,05 Mol) eines Isomerengemisches von 1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen werden in etwa zwei Stunden unter Rühren und Kühlen auf -5°C portionsweise zu einer Lösung von

10,6 g (0,1 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 100 ml (0,2 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung gegeben und danach noch zwei Stunden weitergerührt. Die Reaktionslösung wird über Nacht im gut verschlossenen Kolben aufbewahrt. Am folgenden Tag wird die Lösung mit 50 ml Wasser versetzt und mit verdünnter Salzsäure neutralisiert. Es scheidet sich ein Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Aceton digeriert und erneut filtriert wird. Der Rückstand besteht aus der Verbindung XXI. Die Acetonlösung enthält die Verbindung XVIII, die durch Zugabe der doppelten Menge Wasser wieder ausgefällt wird.

Die Verbindung XVIII wird aus Isopropanol umkristallisiert und bildet farblose Kristalle mit einem Fp. = 158 °C. Sie löst sich gut in Dichlormethan, Aceton, Butylacetat, Dioxan und Tetrahydrofuran, schwer jedoch in Methanol, Isopropanol, Äther und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 8,9 g = 42 % der Theorie.

Der Rückstand XXI bildet farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 273 °C und wird aus Dimethylformamid umkristallisiert. Er ist in Methanol, Isopropanol und Aceton schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 12,9 g = 54 % der Theorie.

XVIII:	4,962 mg Subst.	9,720 mg CO ₂	1,140 mg H ₂ O
	9,055 mg Subst.	9,070 mg AgCl	

C ₁₉ H ₁₁ O ₃ Cl ₃ S	Ber.	C	53,60	H	2,60	Cl	24,98
(425,73)	Gef.		53,46		2,57		24,76

XXI:	4,765 mg Subst.	9,675 mg CO ₂	1,250 mg H ₂ O
	9,573 mg Subst.	9,190 mg BaSO ₄	

C ₂₂ H ₁₄ O ₄ Cl ₂ S ₂	Ber.	C	55,34	H	2,95	S	13,43
(477,40)	Gef.		55,42		2,94		13,18

b) mit cis-1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen (VI)

5 g (0,015 Mol) cis-1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen (VI) werden nach der gleichen Vorschrift wie unter a) abgehandelt mit 3,2 g (0,03 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 30 ml (0,06 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung umgesetzt und aufgearbeitet.

Es fallen zwei Verbindungen an, die in sämtlichen Eigenschaften mit den Verbindungen XVIII und XXI übereinstimmen. Die Ausbeute an XVIII beträgt 2,5 g = 39 % der Theorie, an XXI 4 g = 56 % der Theorie.

c) mit trans-1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen (VII)

7,5 g (0,02 Mol) trans-1,2-Bis-(p-Chlorbenzoyl)-1,2-dichlor-äthylen (VII) werden nach der gleichen Vorschrift wie unter a) abgehandelt mit 4,2 g (0,04 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 40 ml (0,08 Mol) methanolischer 2n-Natriummethylatlösung umgesetzt und aufgearbeitet.

Es fallen zwei Verbindungen an, die in sämtlichen Eigenschaften mit den Verbindungen XVIII und XXI übereinstimmen. Die Ausbeute an XVIII beträgt 3,5 g = 41 % der Theorie, an XXI 5 g = 52 % der Theorie.

5-Benzoyl-3-phenyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXII)

6,4 g (0,02 Mol) 5-Benzoyl-3-phenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVIII) werden mit einer Lösung aus 100 ml methanolischer 2n-Natriummethylatlösung und 40 ml Wasser 2-3 Stunden im Wasserbad gerückflußt. Der Ester XVIII muß sich nach beendeter Reaktion vollkommen gelöst haben. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung in 100 ml mit Eisstückchen versetzte, halbkonzentrierte Salzsäure unter Rühren eingetragen. Die Säure XXII scheidet sich in Form blaßgelber Kristalle

aus und wird aus Methanol/Wasser (3:1) umkristallisiert.

Die Verbindung XXII ist gut löslich in Äther, Aceton und Alkoholen, schwer löslich in Alkohol-Wasser-Gemischen. Der Schmelzpunkt liegt bei 177 °C. Die Ausbeute beträgt 5,9 g = 96 % der Theorie.

	4,040 mg Subst.	10,383 mg CO ₂	1,390 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₂ O ₃ S	Ber.	C 70,12	H 3,92
(308,36)	Gef.	70,14	3,85

5-Anisoyl-3-anisyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXIII)

7,1 g (0,02 Mol) 5-Anisoyl-3-anisyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XIV) werden mit einer Lösung aus 100 ml methanolischer 2n-Natriummethylatlösung und 40 ml Wasser 2-3 Stunden im Wasserbad gerückflußt. Der Ester XIV muß sich nach beendeter Reaktion vollkommen gelöst haben. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung in 100 ml mit Eisstückchen versetzte, halbkonzentrierte Salzsäure unter Rühren eingetragen. Die Säure XXIII scheidet sich in Form gelber Kristalle aus, wird mit etwas Methanol gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.

Die Verbindung XXIII ist in Dioxan, Dimethylformamid und Pyridin gut löslich, schwer hingegen in Alkoholen, Chloroform, Essigester, Aceton, Äther und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 214 °C. Die Ausbeute beträgt 6,9 g = 98 % der Theorie.

	4,874 mg Subst.	11,637 mg CO ₂	1,980 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₁₆ O ₅ S	Ber.	C 65,21	H 4,38
(368,41)	Gef.	65,16	4,54

5-p-Chlorbenzoyl-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXIV)

7,8 g (0,02 Mol) 5-p-Chlorbenzoyl-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XV) werden mit einer Lösung aus 100 ml methanolischer 2n-Natriummethylatlösung und 40 ml Wasser 2-3 Stunden im Wasserbad gerückflußt. Sobald kein Ester (XV) mehr die Lösung trübt, ist die Reaktion beendet. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung in 100 ml mit Eisstückchen versetzte, halbkonzentrierte Salzsäure unter Rühren eingetragen. Die Säure (XXIV) scheidet sich in Form blaßgelber Kristalle aus und wird aus Benzol umkristallisiert.

Die Verbindung XXIV schmilzt bei 195 °C und ist in Methanol und Äther gut löslich, schwer in Benzol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 7 g = 93 % der Theorie.

4,876 mg Subst. 10,185 mg CO₂ 1,250 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₂ O ₃ Cl ₂ S	Ber.	C 57,32	H 2,67
(377,25)	Gef.	57,02	2,87

5-Benzoyl-4-chlor-3-phenyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXV)

7,1 g (0,02 Mol) 5-Benzoyl-4-chlor-3-phenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVI) werden mit einer Lösung aus 100 ml methanolischer 2n-Natriummethylatlösung und 40 ml Wasser 2-3 Stunden im Wasserbad gerückflußt. Der Ester XVI muß sich nach beendeter Reaktion vollkommen gelöst haben. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung in 100 ml mit Eisstückchen versetzte, halbkonzentrierte Salzsäure unter Rühren eingetragen. Die Säure XXV scheidet sich in Form blaßgelber Kristalle aus, wird mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Wasser (3:2) umkristallisiert.

Die Verbindung XXV ist gut löslich in Dichlormethan, Aceton, Essigester und Äther, weniger gut in Eisessig, Methanol,

Äthanol und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Der Schmelzpunkt liegt bei 178 °C. Die Ausbeute beträgt 6,4 g = 94 % der Theorie.

4,446 mg Subst.	10,083 mg CO ₂	1,310 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₁ O ₃ ClS	Ber. C 63,05	H 3,23
(342,81)	Gef. 62,95	3,35

5-Anisoyl-4-chlor-3-anisyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXVI)

8,3 g (0,02 Mol) 5-Anisoyl-4-chlor-3-anisyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVII) werden mit einer Lösung aus 100 ml methanolischer 2n-Natriummethylatlösung und 40 ml Wasser 2-3 Stunden im Wasserbad gerückflußt. Der Ester XVII muß sich nach beendeter Reaktion vollkommen gelöst haben. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung in 100 ml mit Eisstückchen versetzte, halbkonzentrierte Salzsäure unter Rühren eingetragen. Die Säure XXVI scheidet sich in Form blaßgelber Kristalle aus, wird gut mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser (6:1) umkristallisiert.

Die Verbindung XXVI löst sich gut in Aceton und Dimethylformamid, schwer in Methanol und Äthanol und ist in Benzol und Ligroin nahezu unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 205 °C. Die Ausbeute beträgt 7,7 g = 97 % der Theorie.

4,861 mg Subst.	10,667 mg CO ₂	1,588 mg H ₂ O
C ₂₀ H ₁₅ O ₅ ClS	Ber. C 59,63	H 3,75
(402,86)	Gef. 59,89	3,65

5-p-Chlorbenzoyl-4-chlor-3-p-chlorphenyl-thiophen-2-carbon-
säureamid (XXVII)

1,3 g (0,003 Mol) der Verbindung XVIII werden mit 100 ml absolutem Methanol versetzt und die Suspension durch Einleiten - etwa eine Stunde lang - von Ammoniakgas bei -30°C gesättigt und gut verschlossen bei Raumtemperatur etwa acht Tage stehen gelassen. Es erfolgt Auflösung der Substanz XVIII durch Übergang in das Amid. Die Lösung färbt sich intensiv gelb. Sie wird zu etwa 200 ml Wasser gegeben, wobei das Amid ausfällt. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert.

Die Verbindung XXVII bildet farblose Kristalle, die bei 169°C schmelzen. Sie löst sich gut in Methanol, Aceton, Ligroin und Äther, schwer in Benzol und wäßrigem Methanol. Die Ausbeute beträgt 1,2 g = 97 % der Theorie.

3,948 mg Subst. 7,602 mg CO_2 0,919 mg H_2O

9,849 mg Subst. 10,480 mg AgCl

8,247 mg Subst. 0,289 ml N_2 bei $24^{\circ}/733$ mm

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_3\text{NS}$	Ber.	C	52,64	H	2,45	Cl	25,90	N	3,41
(410,72)	Gef.		52,55		2,60		26,31		3,88

4-Chlor-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-(2) (XXVIII)

8,5 g (0,02 Mol) 5-p-Chlorbenzoyl-4-chlor-3-p-chlorphenyl-thiophencarbonsäure-2-methylester (XVIII) werden mit einer Lösung aus 100 ml methanolischer 2n-Natriummethylatlösung und 40 ml Wasser zwei Stunden im Wasserbad gerückflußt. Nach dem Erkalten wird die filtrierte Lösung in 100 ml mit Eisstückchen versetzte, halbkonzentrierte Salzsäure unter Rühren eingetragen. Neben der Säure XXVIII scheidet sich noch p-Chlorbenzoesäure aus. Durch Sublimation im Hochvakuum bei $120-130^{\circ}\text{C}$ können beide getrennt werden.

Die Verbindung XXVIII bildet farblose Kristalle mit einem Fp. = 194 °C. Sie löst sich gut in Aceton, Methanol und Äther, schwer in Ligroin und Benzol. Die Ausbeute beträgt 5,2 g = 96 % der Theorie.

4,806 mg Subst.	8,593 mg CO ₂	1,086 mg H ₂ O
C ₁₁ H ₆ O ₂ Cl ₂ S	Ber. C 48,55	H 2,22
(273,15)	Gef. 48,80	2,52

3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbonsäure-(2,5) (XXIX)

2 g (0,005 Mol) der Verbindung XXIX werden mit einer Lösung aus 200 ml methanolischer 2n-Natriummethylatlösung und 80 ml Wasser 4-6 Stunden im Wasserbad gerückflußt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Suspension mit dem vierfachen Volumen Wasser versetzt, beim Aufkochen eine vollständig klare Lösung gibt. Diese wird abfiltriert und in eisgekühlte, halbkonzentrierte Salzsäure eingetropft, wobei sich die Dicarbonsäure amorph ausscheidet. Die Säure wird abgesaugt, im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Mit Aceton ist das Dimethylformamid zu verdrängen, da die gelbe Säure (XXIX) mit Dimethylformamid farblose Kristalle bildet, die sich an der Luft wiederum zur gelben Dicarbonsäure zersetzen.

Die Verbindung XXIX bildet gelbe Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Dichlormethan, Ameisensäure, Eisessig, Aceton, Ligroin, Benzol, Äther, Dioxan, Dimethylformamid (kalt) usw. nahezu unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt über 300 °C, ab 290 °C tritt langsam Zersetzung ein. Die Ausbeute beträgt 1,4 g = 73 % der Theorie.

4,500 mg Subst. 10,335 mg CO₂ 1,380 mg H₂O

C ₂₀ H ₁₂ O ₄ S ₂	Ber.	C	63,14	H	3,18
(380,40)	Gef.		62,69		3,43

3,6-Bis-(p-Chlorphenyl)-thieno-(3,2-b)-thiophendicarbon-
säure-(2,5) (XXXI)

4,7 g (0,01 Mol) der Verbindung XXI werden mit einer Lösung aus 100 ml methanolischer 2n-Natriummethylatlösung und 40 ml Wasser 2-3 Stunden im Wasserbad gerückfließt. Nach beendeter Reaktion wird die abgekühlte Lösung mit 400 ml Wasser versetzt, abfiltriert und in 100 ml mit Eisstückchen versetzte, halbkonzentrierte Salzsäure eingerührt. Die ausgefallene Säure wird abfiltriert und aus Pyridin umkristallisiert.

Die Verbindung XXXI bildet gelbe Kristalle, die über 320 °C schmelzen. Sie ist gut löslich in Dimethylformamid, schwer in Aceton, Ligroin, Benzol, Dichlormethan, Butylacetat, Dioxan, Tetrahydrofuran, Äther und anderen. Die Ausbeute beträgt 4,3 g = 96 % der Theorie.

4,614 mg Subst. 9,060 mg CO₂ 1,020 mg H₂O

9,382 mg Subst. 9,309 mg BaSO₄

C ₂₀ H ₁₀ O ₄ Cl ₂ S ₂	Ber.	C	53,46	H	2,24	S	14,27
(449,34)	Gef.		53,58		2,47		13,74

2-Benzoyl-4-phenyl-thiophen (XXXII)

4,5 g (0,015 Mol) der Säure XXII werden mit der gleichen Grammange Naturkupfer C innig vermennt und das Gemisch mit fächelnder Flamme vorsichtig erhitzt, um Verluste an sublimierender Säure zu vermeiden. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet. Durch Auskochen mit Methanol wird die Ver-

bindung vom Kupfer abgetrennt.

Die Verbindung XXXII bildet blaßgelbe Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 90 °C. Sie löst sich gut in Aceton und Dichlormethan, schwer in Alkoholen, Diäthyläther und Ligroin. Aus Methanol wird sie umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2,5 g = 64 % der Theorie.

	4,245 mg Subst.	12,001 mg CO ₂	1,660 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₂ OS	Ber.	C 77,24	H 4,57
(264,35)	Gef.	77,15	4,37

2-Anisoyl-4-anisyl-thiophen (XXXIII)

5,5 g (0,015 Mol) der Säure XXIII werden mit der gleichen Grammengen Naturkupfer C innig vermennt und das Gemisch mit fächelnder Flamme vorsichtig erhitzt, um Verluste an sublimierender Säure zu vermeiden. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet. Durch Auskochen mit Äthanol wird die Verbindung vom Kupfer abgetrennt.

Die Verbindung XXXIII bildet blaßgelbe Kristalle, die bei 120 °C schmelzen. Sie löst sich gut in Aceton und Dichlormethan, schwer in Alkoholen, Diäthyläther und Ligroin. Aus Äthanol wird sie umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 3,5 g = 72 % der Theorie.

	4,620 mg Subst.	11,892 mg CO ₂	2,136 mg H ₂ O
C ₁₉ H ₁₆ O ₃ S	Ber.	C 70,34	H 4,97
(324,40)	Gef.	70,25	5,17

3,6-Diphenyl-thieno-(3,2-b)-thiophen (XXXVIII)

3,8 g (0,01 Mol) der Dicarbonsäure XXIX werden mit der gleichen Grammange Naturkupfer C innig vermennt und das Gemisch mit fächelnder Flamme vorsichtig erhitzt, um Verluste an sublimierender Säure zu vermeiden. Nach einigen Minuten ist die Reaktion beendet. Durch Auskochen mit Aceton wird die Verbindung vom Kupfer abgetrennt.

Die Verbindung XXXVIII bildet farblose Kristalle, die bei 206 °C schmelzen. Sie löst sich gut in Dichlormethan und Chloroform, schwer in Methanol, Äthanol und Aceton. Aus Aceton wird sie auch umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 1,6 g = 56 % der Theorie.

	4,062 mg Subst.	10,996 mg CO ₂	1,593 mg H ₂ O
C ₁₈ H ₁₂ S ₂	Ber.	C 73,93	H 4,14
(292,42)	Gef.	73,88	4,38

2-p-Chlorbenzoyl-4-p-chlorphenyl-thiophen (XXXIV)

1,9 g (0,005 Mol) der Säure XXIV werden in 50 ml Chinolin gelöst, einige Milligramm Kupferpulver zugegeben und in einem Ölbad langsam erhitzt. Sobald die Ölbadtemperatur 175 °C beträgt, zeigt sich die Decarboxylierung durch Blasenbildung an. Die Reaktion ist nach kurzer Zeit beendet. Die abgekühlte Lösung wird abfiltriert und in 200 ml eisgekühlter 2n-Schwefelsäure eingerührt. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und aus Methanol oder Ligroin umkristallisiert.

Die Verbindung XXXIV bildet farblose Kristalle, die bei 138°C schmelzen. Sie löst sich gut in Dichlormethan, Aceton, Benzol und Äther, schwer in Ligroin und Methanol. Die Ausbeute beträgt 1,4 g = 88 % der Theorie.

4,454 mg Subst.	9,964 mg CO ₂	1,328 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₀ OCl ₂ S	Ber. C 61,28	H 3,03
(333,24)	Gef. 61,05	3,33

2-Benzoyl-3-chlor-4-phenyl-thiophen (XXXV)

1,7 g (0,005 Mol) der Säure XXV werden in 50 ml Chinolin gelöst, einige Milligramm Kupferpulver zugegeben und in einem Ölbad langsam erhitzt. Sobald die Ölbadtemperatur 160 °C beträgt, zeigt sich die Decarboxylierung durch Blasenbildung an. Die Reaktion ist nach kurzer Zeit beendet. Die abgekühlte Lösung wird abfiltriert und in 200 ml eisgekühlter 2n-Schwefelsäure eingerührt. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert.

Die Verbindung XXXV bildet farblose Kristalle, die bei 119 °C schmelzen. Sie löst sich gut in Dichlormethan, Aceton und Äther, schwer in Methanol, Äthanol und Ligroin. Die Ausbeute beträgt 1,1 g = 75 % der Theorie.

4,204 mg Subst.	10,535 mg CO ₂	1,410 mg H ₂ O
9,906 mg Subst.	7,840 mg BaSO ₄	
C ₁₇ H ₁₁ OClS	Ber. C 68,34	H 3,71 S 10,73
(298,80)	Gef. 68,40	3,75 10,87

2-Anisoyl-3-chlor-4-anisyl-thiophen (XXXVI)

2 g (0,005 Mol) der Säure XXVI werden in 50 ml Chinolin gelöst, einige Milligramm Kupferpulver zugegeben und im Ölbad in etwa einer Stunde bis auf 190 °C erhitzt. Sobald diese Temperatur im Ölbad erreicht ist, zeigt sich die Decarboxylierung durch Blasenbildung an. Die Reaktion ist nach kurzer Zeit beendet. Die abgekühlte Lösung wird abfiltriert und in

200 ml eisgekühlter 2n-Schwefelsäure eingetropft. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und aus Ligroin oder Äthanol umkristallisiert.

Die Verbindung XXXVI bildet schwach gelbliche Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 162°C . Sie löst sich gut in Dioxan und Benzol, schwer in Äther, Ligroin, Methanol, Äthanol und Aceton. Die Ausbeute beträgt $1,7\text{ g} = 95\%$ der Theorie.

	4,713 mg Subst.	10,980 mg CO_2	1,770 mg H_2O
$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{ClS}$	Ber.	C 63,57	H 4,21
(358,85)	Gef.	63,63	4,20

3-Chlor-4-p-chlorphenyl-thiophen (XXXVII)

1,4 g (0,005 Mol) der Säure XXVIII werden in 50 ml Chinolin gelöst, einige Milligramm Kupferpulver zugegeben und im Ölbad in etwa einer Stunde bis auf 190°C erhitzt. Bei dieser Badtemperatur zeigt sich die Decarboxylierung durch Blasenbildung an. Die Reaktion ist nach kurzer Zeit beendet. Die abgekühlte Lösung wird abfiltriert und in 200 ml eisgekühlter 2n-Schwefelsäure eingetropft. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und aus Ligroin oder Benzol umkristallisiert. Er kann auch sehr gut durch Sublimation gereinigt werden.

Die Verbindung XXXVII bildet farblose, bei 68°C schmelzende Kristalle. Sie ist gut löslich in Methanol, Aceton und Äther, schwer in Ligroin und Benzol. Die Ausbeute beträgt $1\text{ g} = 88\%$ der Theorie.

	4,056 mg Subst.	7,789 mg CO_2	1,096 mg H_2O
$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{S}$	Ber.	C 52,42	H 2,64
(229,14)	Gef.	52,40	3,02

3,6-Bis-(p-Chlorphenyl)-thieno-(3,2-b)-thiophen (XL)

1 g (0,002 Mol) der Dicarbonsäure XXXI werden mit 50 ml Chinolin versetzt (vorerst keine Auflösung der Säure!), einige Milligramm Kupferpulver zugegeben und im Ölbad auf 165 °C aufgeheizt. Bei dieser Badtemperatur erfolgt die Decarboxylierung. Die Reaktion ist nach kurzer Zeit beendet. Die Lösung wird abfiltriert und in 200 ml eisgekühlter 2n-Schwefelsäure eingetropft. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt, neutral gewaschen und aus Dimethylformamid oder Pyridin umkristallisiert.

Die Verbindung XL bildet nahezu farblose, bei 239 °C schmelzende Kristalle. Sie löst sich sehr schwer in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Ausbeute beträgt 0,57 g = 79 % der Theorie.

5,385 mg Subst.	11,780 mg CO ₂	1,430 mg H ₂ O
9,870 mg Subst.	7,880 mg AgCl	

C ₁₈ H ₁₀ Cl ₂ S ₂	Ber.	C	59,84	H	2,77	Cl	19,62
(361,32)	Gef.		59,74		2,97		19,74

3,6-Dianisyl-thieno-(3,2-b)-thiophen (XXXIX)

Zu einer Lösung von 100 ml methanolischer 2n-Natronlauge werden 8,4 g (0,08 Mol) Thioglykolsäuremethylester gegeben. Es scheidet sich das Natriumsalz des Thioglykolsäureesters teilweise aus. Unter Rühren werden weiterhin innerhalb 1-2 Stunden portionsweise 7,2 g (0,02 Mol) 1,2-Dianisoyl-1,2-dichloräthylen (V) zugefügt, noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend eine Stunde gerückflußt. Abkühlen. Niederschlag durch Zugabe von 150 ml Wasser auflösen und schwach essigsauer machen. Es fällt eine gelbe Verbindung aus, die aus Dimethylformamid, Benzol oder Aceton umkristallisiert wird.

Die Verbindung XXXIX bildet farblose Kristalle, die bei 243°C schmelzen. Sie löst sich gut in Di-, Tri- oder Tetrachlormethan, schwer in Methanol, Äthanol, Eisessig, Aceton, Dimethylformamid, Benzol und Äther. Die Ausbeute (bezogen auf V) beträgt 2,9 g = 41 % der Theorie.

4,230 mg Subst.	10,565 mg CO ₂	1,780 mg H ₂ O
3,980 mg Subst.	2,142 mg SO ₄ ²⁻	

C ₂₀ H ₁₆ O ₂ S ₂	Ber.	C 68,14	H 4,57	S 18,19
(352,48)	Gef.	68,18	4,71	17,97

1,2-Dibrom-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthylacetal (XLI)

69 g (0,3 Mol) Acetylendialdehyd-bis-diäthylacetal ^{6,12)} werden in 200 ml über Phosphorpentoxid getrocknetem Dichlormethan gelöst. Unter Belichten, Rühren und Kühlen im Eisbad werden, der Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend, 48 g (etwa 0,3 Mol) Brom in 100 ml wasserfreiem Dichlormethan zugetropft. Nach beendeter Reaktion (ca. 2 Stunden) - erkenntlich am Auftreten einer leichten bleibenden Bromfarbe - wird das Dichlormethan im Rotationsverdampfer bei angelegtem Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand besteht aus einem gelben Öl, das nicht sehr beständig ist und sauer reagiert.

Die Verbindung XLI fällt als gelbes Öl an, das beim Abkühlen in Aceton/CO₂ oder gegebenenfalls beim Umgießen in ein anderes Gefäß zu farblosen, gut ausgeprägten Kristallen erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 65 °C. Die Kristalle verflüssigen sich wieder sehr leicht bei Raumtemperatur zum gelben Öl. Die Ausbeute beträgt 119 g = 98 % der Theorie.

Bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon ⁺) von XLI (XLIII)

60 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung und 3 ml des gelben Öls (XLI) geben einen roten feinkristallinen Niederschlag, der mit Methanol gewaschen wird. Beim einmaligen Umkristallisieren aus Dimethylformamid erhielten wir einige Milligramm Substanz (XLIII), die über 300 °C unter Zersetzung und Dunkelfärbung schmolz und folgende Analyse ergab:

2,462 mg Subst.	0,397 ml N ₂	bei 24°/736 mm
C ₁₆ H ₁₀ O ₈ Br ₂	Ber.	N 18,60
(602,14)	Gef.	17,95

Zum Umkristallisieren der Verbindung XLIII konnte kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. In Stickstoffbasen ist sie verschiedenfarbig löslich (grün, violett oder braun gefärbte Lösungen) und kann mit Eisessig wieder ausgefällt werden. Der Reinigungseffekt ist dabei unbedeutend.

α, β -Dibrom- δ -hydroxy-crotonsäurelacton (XLV)

100 g (0,25 Mol) der Verbindung XLI werden in einer Kristallisierschale an der Luft stehen gelassen. Es bilden sich aus dem gelben Öl zwei Schichten. Die untere Schicht besteht aus einem gelbbraunen Öl, die obere aus einer schwach gelblichen bis farblosen Flüssigkeit, die im wesentlichen Äthanol enthält. Das Äthanol verdunstet an der Luft; aus dem Öl der unteren Schicht bilden sich farblose Kristalle, die aus Äthanol umkristallisiert werden.

Die Verbindung XLV löst sich gut in Aceton, Dichlormethan und Benzol, schwer in Methanol, Äthanol und Äther. Der Schmelz-

⁺) Zur Bereitung der DNP-Lösung: 10 g 2,4-DNP, 50 ml konzentrierte Schwefelsäure, 75 ml Wasser und 250 ml Methanol.

punkt liegt bei 91 °C. Die Ausbeute beträgt 43 g = 71 % der Theorie.

5,635 mg Subst.	4,119 mg CO ₂	0,486 mg H ₂ O
C ₄ H ₂ O ₂ Br ₂	Ber. C 19,86	H 0,83
(241,89)	Gef. 19,95	0,96

1,2-Dichlor-äthylendialdehyd-(1,2)-bis-diäthylacetal (XLIII)

69 g (0,3 Mol) Acetylendialdehyd-bis-diäthylacetal ^{6,12)} werden in 200 ml über Phosphorpentoxid getrocknetem Dichlormethan gelöst. Unter Belichten, Rühren und Kühlen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung werden aus einer Stahlbombe durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure 21,5 g (etwa 0,3 Mol) trockenes Chlor in den Reaktionskolben eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wird das Dichlormethan im Rotationsverdampfer bei angelegtem Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand besteht aus einem gelben Öl, das nicht sehr beständig ist und weder destilliert noch zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es reagiert sauer. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Umsetzung von XLIII mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (XLIV)

1 ml der Verbindung XLIII wurde in 5 ml 95 %igem Äthanol gelöst und die Lösung zu 50 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung ⁺⁾ gegeben. Nach Zugabe von drei Tropfen konzentrierter Salzsäure entsteht ein feinkristalliner roter Niederschlag, der abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert wird. Die Verbindung XLIV schmilzt bei 275 °C. Nach der Analyse ist jedoch nur noch ein Chlor im Molekül enthalten.

⁺⁾ Zur Bereitung der DNP-Lösung: 4 g 2,4-DNP werden durch Erwärmen in 120 ml Diglym aufgelöst und die Lösung mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen.

4,655 mg Subst. 6,855 mg CO₂ 0,970 mg H₂O

9,098 mg Subst. 2,810 mg AgCl

C₁₆H₉O₈ClN₈

Ber. C 40,31 H 2,39 Cl 7,44

(476,77)

Gef. 40,18 2,33 7,64

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) H. Habicht, Diss. Erlangen 1958
- 2) S. Kroll, Diss. Erlangen 1961
- 3) I. Jotsitch, J. Russ. Phys.-Chem. Gesellschaft, XXXIV, 239 (1902)
- 4) I. Jotsitch, Journ. Soc. chim.-phys. r., XXXVIII, 656 (1906)
- 5) M. G. Dupont, Ann. de chim. et phys., 30, 505 (1913)
- 6) A. Wohl, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 339 (1912)
- 7) M. G. Dupont, Bulletin de la Soc. chim. IV, 15, 607 (1914)
- 8) K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon: J. Chem. Soc. (London), 1946, 44
- 9) J. B. Conant und R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. 47, 881 (1925)
- 10) R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. 52, 3405 (1930)
- 11) L. P. Kuhn, R. E. Lutz und C. R. Bauer, J. Amer. chem. Soc. 72, 5058 (1950)
- 12) K. Henkel und F. Weygand, Ber. dtsh. chem. Ges. 76, 814 (1943)
- 13) M. Hauptschein, Ch. S. Stokes und A. V. Grosse, J. Amer. chem. Soc. 74, 1974 (1952)
- 14) R. C. Lord und R. W. Walker, J. Amer. chem. Soc. 76, 2518 (1954)
- 15) N. Jones und A. R. H. Cole, J. Amer. chem. Soc. 74, 5648 (1952)
- 16) G. M. Barrow und S. Searles, J. Amer. chem. Soc. 75, 1175 (1953)
- 17) H. J. Shine, J. org. Chem. 24, 252 (1959)
- 18) J. B. Conant und R. E. Lutz, J. Amer. chem. Soc. 45, 1305 (1923)

Lebenslauf

Als Sohn des Malermeisters Georg Horn und seiner Ehefrau Barbara, geborene Knoblach, bin ich am 17. Mai 1930 in Baurach geboren.

Im April 1936 wurde ich in die Volksschule aufgenommen, die ich - auch nach dem Umzug meiner Eltern im Juli 1940 nach Bamberg - bis zum Abschluß der sechsten Klasse weiter besuchte.

Am 2. September 1942 trat ich in die "Aufbauschule für Jungen - Bamberg" über. Diese Schule verließ ich im Juli 1949 mit dem Reifezeugnis.

Neben einer Beschäftigung als Angestellter in Bamberg, belegte ich vom Wintersemester 1952/53 bis einschließlich Sommersemester 1954 Chemie an der Hochschule in Bamberg. An der Universität Erlangen setzte ich im Wintersemester 1954/55 mein Studium fort. Den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung legte ich im Juni 1960 ab. Am 21. Mai 1962 erhielt ich das Diplomzeugnis. Im Oktober 1964 konnte ich mit meiner Doktorarbeit bei Herrn Prof. Dr. Hans Fießelmann abschließen.

